

**WO 2004/043201 A2**

**Dispenser for the controlled release of volatile substances**

5 The present invention relates to a dispenser for controlled release of volatile substances. The volatile substances may be delivered into an environment, which is preferably gaseous. In certain circumstances, however, it is also possible to deliver the volatile substances into a liquid or solid environment.

10

Devices for controlled release of volatile substances are known, particularly in the form of room fragrances. The release, especially delayed release, of the at least one volatile substance takes place frequently from carrier materials in gel form. Also known, however, is the application of the volatile substances to wood, fibers, plastics or felt for the purpose of obtaining a delayed release.

20 US 4,874,129 discloses a device of multilayer construction for controlled release of fragrances. That device comprises a first layer of a detachable protective film, a second layer of a silicone-based pressure-sensitive adhesive, a third layer of a  
25 silicone matrix impregnated with perfume oil, and a fourth, permeable backing layer, which controls the release of the perfume oil from the device.

30 The object of the present invention is to provide a product which is simple to produce and allows controlled release of at least one volatile substance without the need for mechanical or electrical energy to be supplied. Moreover, the release of the at least one volatile substance is to be controllable through easy  
35 modifications to the nature of the device, without necessitating complex adaptation of the formulating ingredients to the particular volatile substance used.

This object is achieved by means of a dispenser for controlled release of volatile substances, which comprises a reservoir (1), a first control element (6) and a second control element (7). The first control  
5 element (6) is disposed in the dispenser between the reservoir (1) and the second control element (7). During the use of the dispenser, the at least one volatile substance (4) migrates from the reservoir (1) first through the first control element (6) and then  
10 through the second control element (7).

The first control element (6) exerts control over the release rate of the at least one volatile substance by means of diffusion control. Diffusion is a transport  
15 phenomenon which depends on the properties of the substance (in the present case, the at least one volatile substance (4)) and of the medium (in the present case, the material of the first control element (6)). The control function, therefore, is one which is  
20 dependent on physical properties. By physical properties here are meant the physicochemical properties of the at least one volatile substance and the physicochemical properties of the constituents of the first control element (6). These physical  
25 properties are the basis of the possibility of measuring a diffusion coefficient for the at least one volatile substance (4) in the first control element (6).

30 The second control element (7) exerts control over the release rate of the at least one volatile substance (4), by controlling the size of the surface of the first control element (6) that is available for the at least one volatile substance (4) to pass over into the  
35 environment. The second control element (7) is used in order to undertake a defined reduction in the size of the surface area of the first control element (6). This, therefore, is a control function which is independent of the physical properties mentioned above.

Through the joint action of first control element (6) and second control element (7) the controlled release of the at least one volatile substance (4) from the reservoir (1) into the environment is obtained.

The reservoir (1) is capable of accommodating at least one volatile substance (4). In the simplest embodiment the reservoir (1) is a cavity which is surrounded by the first control element (6), together where appropriate with a layer (9) of material impermeable to the at least one volatile substance. In this case the reservoir (1) may contain the at least one volatile substance (4) directly. Preferably, however, the reservoir comprises a carrier material (5) capable of accommodating at least one volatile substance (4). When a carrier material (5) is used it comprises the at least one volatile substance (4), in the form for example of a solution, a suspension, dispersion, adsorbate and/or absorbate.

The three-dimensional form of the reservoir (1) can be arbitrary, but is preferably flat. This means that the thickness of the reservoir is low in relation to its length and width. Preference is given to a thickness of 0.1 mm to 2.5 cm, more preferably between 0.5 mm and 5 mm. Correspondingly, preferred lengths and widths are between 4 mm and 20 cm, especially between 10 mm and 5 cm. On the basis of its flatness, the reservoir (1) possesses a top face (2) and a bottom face (3). It may be shaped in accordance with the requirements involved when using the product; preferably it is rectangular, square, round or oval.

In one simple embodiment the reservoir (1) is covered on its top face (2) by the first control element (6) and on its bottom face (3) by a layer (9) of material impermeable to the at least one volatile substance. The reservoir (1) is closed off by virtue of the fact that

the first control element (6) and the layer (9) of material impermeable to the at least one volatile substance enclose the reservoir (1) on all sides and possess direct contact with one another. In one preferred embodiment, however, the reservoir (1) is covered by the first control element (6) completely (enveloped); in other words, on its top face (2) and on its bottom face (3), for the case of the flat design.

10 Suitable carrier material (5) for the at least one volatile substance (4) comprises a natural or synthetic substance which is inert toward the at least one volatile substance. This includes inorganic substances such as sand, salt, aluminum oxide, silicon oxide, silica gel, silica, calcium oxide, titanium dioxide, and clay, for example. Preferably, however, an organic substance is used as carrier material (5), examples being monosaccharides, disaccharides, a natural or synthetic polymer, or a blend thereof. In this context the term "inert" means that the at least one volatile substance (4) firstly does not undergo any chemical decomposition through contact with the carrier material (5) and secondly is able at least partially to depart the mixture of volatile substance (4) and carrier material (5). (No irreversible formation of mixtures.)

Suitable natural or synthetic polymers are homopolymers or copolymers, and also blends, from the group consisting of polysaccharides, cellulose, cellulose derivatives, cellulose esters, hemicelluloses, alginates, rayon, cellulose nitrates, acetate rayon, starch, gelatin, carrageenan, gum arabic, chitin, pectin, cellulose, viscose staple, polyacrylates, polyacrylonitrile, polybutadiene, polybutene, polycarbonate, polychlorotrifluoroethylene, polydialkylsiloxane, polyisoprene, polyethers, polyethylene, polyethylene glycol, polyethylene glycol esters, polyethylene glycol ethers, polyglycol esters, polyisobutene, polypeptides, polypropylene, polystyrene,



polytetrafluoroethylene, polyurethane, polyvinyl acetate, polyvinyl alcohol, polyvinyl chloride, polyvinyl esters, polyvinyl ethers, polyvinylidene chloride, polyvinylpyrrolidone, proteins, and styrene-isoprene-styrene block copolymers.

Within the reservoir (1) the carrier material (5) may be in the form of a compact mass (i.e., as a solid matrix). Preferably, however, it is in fiber, textile woven, nonwoven, knitted, foam, powder, solution, gel, granule or web form. The carrier material (5) is distinguished by an effective capacity to accommodate the at least one volatile substance.

The at least one volatile substance (4) is a substance which, within the environment into which it is delivered in a controlled fashion, achieves a desired action. To this extent it may be an active chemical and/or biological substance. These include disinfectants, deteratives, fragrances, crop protection agents (acaricides, fungicides, herbicides, insecticides), pharmaceuticals, pheromones (especially insect pheromones), cleaning agents, repellents, attractants, detergents, etc. The volatile substance (4) may be in the form of a solid or liquid, or else in the form of a solution, dispersion or suspension in a volatile or nonvolatile solvent and/or assistant. The term "at least one volatile substance" also comprehends, as will be appreciated, a mixture of two or more volatile substances; in a preferred version, a more or less complex mixture of different fragrances ("fragrance composition", "perfume oil").

Preferred volatile substances (4) are fragrances which possess a pleasant odor to humans, and pheromones which possess an attractive effect for insects, fish, amphibians, reptiles, birds or mammals. The skilled worker is aware of the respective specific action (i.e., repellent or attractant) for humankind or the

particular animal, and also of the gender-specific action of individual sex attractants.

The fragrances include the essential oils such as  
5 elecampane root oil, amyris oil, angelica seed oil,  
angelica root oil, aniseed oil, araucaria oil, arnica  
blossom oil, artemisia oil, atractylis oil, valerian  
oil, basil oil, bay oil, bergamot oil, birch tar oil,  
bitter almond oil, savory oil, boldo leaf oil, buchu  
10 leaf oil, cabreuva oil, cascarilla oil, champak blossom  
oil, cistus oil, costus root oil, cubeb's oil, davana  
oil, dill oil, dill seed oil, noble fir oil, noble fir  
cone oil, elemi oil, tarragon oil, eucalyptus oil,  
fennel oil, pine needle oil, galbanum oil, galangal  
15 root oil, geranium oil, ginger grass oil, grapefruit  
oil, guaiac oil, gurjun balsam oil, helichrysum oil, ho  
oil, ginger oil, iris oil, cajeput oil, calamus oil,  
chamomile oil, camphor oil, kananga oil, cardamom oil,  
carrot seed oil, cassia oil, spruce needle oil, conifer  
20 oil, copaiba balsam oil, coriander oil, spearmint oil,  
caraway oil, cumin oil, lavender oil, leleshwa oil,  
lemongrass oil, lovage root oil, lime oil, Litsea  
cubeba oil, laurel leaf oil, mace oil, marjoram oil,  
mandarin oil, balm oil, mint oil, musk grain oil, myrrh  
25 oil, myrtle oil, clove oil, neroli oil, niaouli oil,  
olibanum oil, oregano oil, orange oil, osmanthus  
blossom oil, palma rosa oil, passion fruit oil,  
patchouli oil, peru balsam oil, parsley seed oil,  
parsley leaf oil, petitgrain oil, pepper oil,  
30 peppermint oil, pimento oil, pine oil, pennyroyal oil,  
rue oil, rosewood oil, rose oil, rosemary oil, savin  
oil, sage oil, sandalwood oil, sassafras oil, yarrow  
oil, Schinus molle oil, celery oil, aspic oil, star  
anise oil, tagetes oil, tea tree oil, turpentine oil,  
35 thuja oil, thyme oil, verbena oil, vetiver oil, juniper  
berry oil, wine yeast oil, wormwood oil, wintergreen  
oil, ylang ylang oil, ysop oil, zdravetz oil, cedar  
wood oil, cinnamon oil, cinnamon leaf oil, citronella  
oil, lemon oil and cypress oil.

The fragrances also include extracts, resinoids, and balsams, such as tree moss extracts, benzoin resin, boronia, Canada balsam, cassie flower extract, rosin, 5 copaiba balsam, dammar resin, daphne extract, oak moss extracts, elemi resinoid, fig leaf absolute, galbanum, gurjun balsam, orris butter, jasmine, labdanum resinoid, longoza extract, mastic, myrrh, narcissus extracts, olibanum (frankincense), opoponax, peru 10 balsam, storax balsam, tolu balsam, tonka bean extract, tuberose extract, vanilla extract, and violet. Extracts of animal origin may also be included among these: amber grease, castoreum, musk, and civet.

15 The fragrances also include individual or natural or synthetic odorants ("uniform odorants") of the type of the esters, ethers, alcohols, aldehydes, ketones, hydrocarbons, terpenes and cyclic compounds. They are known to the skilled worker from relevant handbooks, 20 e.g.: S. Arctander: "Perfume and Flavour Chemicals", Montclair, (1969) or K. Bauer, D. Garbe: "Common Fragrance and Flavor Materials", VCH, Weinheim (1985). As fragrances it is also possible, it will be appreciated, to use mixtures of the aforementioned 25 substances ("perfume compositions").

The uniform odorants include, for example, acetophenone, acetylcugenol, allyl isothiocyanate, allyl-ionone, ambrettolide, ambroxane, ethyl  $\alpha$ -formate, 30  $\alpha$ -amylcinnamaldehyde, anethole, anisaldehyde, anisyl alcohol, anisole, methyl anthranilate, apiol,  $\alpha$ -asarone,  $\beta$ -asarone, ascaridol, atlantone, benzaldehyde, benzoin, ethyl benzoate, benzophenone, benzyl acetate, benzyl acetone, benzyl alcohol, benzyl 35 benzoate, benzyl formate, benzyl valerate, bergamotinal,  $\alpha$ -bisabolol, borneol, bornyl acetate,  $\alpha$ -bromostyrene, D-camphor, carvone, citral, citronellal, costunolide, coumarin, n-decyl aldehyde, diallyl sulfide, diphenyl oxide, n-dodecyl aldehyde,



- elemicin, ethyl hexanoate, eucalyptol, eugenol, eugenol methyl ester, farnesol, fenchone, fenchyl acetate, geranyl acetate, geranyl formate, heliotropin, methyl heptynecarboxylate, heptaldehyde, 1-hexanol, cis-3-hexen-1-ol, hydroquinone dimethyl ether, hydroxycitronellal, hydroxycinnamaldehyde, hydrocinnamyl alcohol, indole, irone, isoeugenol, isoeugenol methyl ether, isosafrol, jasmine, carvacrol, p-cresol methyl ether, ethyl laurate, limonene, linalool, linalyl acetate, linalyl propionate, lyral, menthane, menthol, menthone, p-methoxyacetophenone, methyl-n-nonyl-acetaldehyde, methyl n-amyl ketone, methyl methylanthranilate, p-methylacetophenone, methylchavicol, p-methylquinoline, methyl-n-heptenone, methyl  $\beta$ -naphthyl ketone, methyl n-nonyl ketone, muscone, myristicin,  $\beta$ -naphthyl ethyl ether,  $\beta$ -naphthyl methyl ether, nerol, nonanal, nonyl alcohol, n-octyl aldehyde, p-oxyacetophenone, pentadecanolide, phenol, 2-phenylethanol, phenyl acetaldehyde dimethyl acetal, phenylacetic acid, 2-phenylethyl acetate, pinene, propionaldehyde, propiophenone, protocatechualdehyde, pulegone, rhodinol, safrol, benzyl salicylate, isoamyl salicylate, methyl salicylate, cyclohexyl salicylate, santalol, terpenyl acetate, terpinen-4-ol, thymine, thymol,  $\gamma$ -undecalactone, vanillin, veratrum aldehyde, verbenol, verbenone, cinnamyl aldehyde, cinnamyl alcohol, cinnamic acid, benzyl cinnamate, ethyl cinnamate, and methyl cinnamate.
- The attractants, particularly those having an attractive property for insects, include fragrances such as farnesol, terpineol and vanillin, and also pheromones such as muscalure, disparlure, bombykol, brevicomin, (E,E)-8,10-dodecadien-1-ol, (Z)-9-dodecenyl acetate, (E)-9-dodecenyl acetate, 7,11-dimethyl-3-methylene-1,6,10-dodecatriene, Z-11-hexadecenal, Z-11-hexadecenyl acetate, (Z,Z)-11,13-hexadecadienal, cis-11-tetradecenyl acetate, trans-11-tetradecenyl acetate, Z-9-tricosene, Z,E-9,12-tetradecadien-1-yl acetate,

(E,Z)-2,13-octadecadienal, (E)-2-octadecenal,  
E(10), (Z)12-hexadecadien-1-ol, and (E)-4-tridecen-1-yl  
acetate.

- 5 The repellents, particularly those having a repellent  
property for insects, include fragrances such as  
lavender oil, cedar wood oil and citronella oil, and  
also substances such as N,N-diethyl-m-toluamide,  
2-(2-hydroxyethyl)-1-methylpropyl 1-piperidine-  
10 carboxylate, ethyl 3-(N-acetylbutylamino)propionate,  
and N,N-diethylcaprylamide.

- Suitable sex attractants for fish include the active  
pheromones present in the products sold under the name  
15 Ultrabite carp, Ultrabite bream/roach, Ultrabite pike/  
eel, Ultrabite general coarse fish, Ultrabite black  
bass, Ultrabite cod/coalfish/pollock, Ultrabite  
catfish/eel, Ultrabite whitefish, Ultrabite salmon/  
trout/sea trout, Ultrabite general sea fish, Ultrabite  
20 conger eel, Ultrabite zander/pike, Ultrabite barbel,  
and Ultrabite plaice/flatfish; or the pheromones  
disclosed in WO 99/16315.

- The first control element (6) is composed of a material  
25 which is permeable (pervious) to the at least one  
volatile substance (4). For that purpose the at least  
one volatile substance (4) must have at least a low  
solubility in said material, or, to put it another way,  
the pervious material possesses a certain solvency for  
30 the at least one volatile substance (4). The pervious  
material may be a natural or synthetic polymer or a  
mixture thereof. The material may also comprise  
auxiliaries such as plasticizers, tackifiers, pigments,  
thickeners, gel formers, film formers, antioxidants,  
35 dyes, etc.

Suitable permeable material includes, in particular,  
natural and synthetic polymers and blends thereof.  
These include the polymers and polymer blends which are

already among those which can be used as carrier material (5). Particular suitability, however, is possessed by polyethylenes, polypropylenes, silicones, ethylene-vinyl acetate copolymers, polyacrylates, 5 ethylene-acrylate copolymers, polyisobutadiene, rubber and styrene-isoprene-styrene triblock polymers.

In one particular embodiment the first control element (6) is pressure-sensitively adhesive, something which 10 is preferably achieved by using a polymer having pressure-sensitive adhesive properties (i.e., a pressure-sensitive adhesive) or by adding tackifiers to a polymer or polymer blend which is not inherently tacky. Tackifiers are known to the skilled worker. They 15 include tackifying resins such as Abitol, esters of (hydro-)abietic acid, etc.

Regarded as being a preferred embodiment of the first control element (6) is a film form. As such, the first 20 control element (6) can have a thickness of between 50  $\mu\text{m}$  and 2.5 mm, preferably between 100  $\mu\text{m}$  and 0.5 mm. The specific thickness of the first control element is preferably constant. In the case of a flat reservoir the length and the width of the first control element 25 (6) are preferably chosen so that they exceed the length and width of the top face (2) of the reservoir, preferably by at least 3 mm. The resultant "margin" protruding on all sides is necessary in order to allow the first control element (6), located on the top face 30 (2) of the reservoir, to form a solid contact with either the nonadhesive material layer (9) impermeable to at least one volatile substance, or a further layer, of a first control element (6), located on the bottom face (3) of the reservoir (1).

35

On account of its material properties the first control element (6) is able to influence the diffusion rate of the at least one volatile substance (4). The skilled worker is aware that for this purpose it may be

necessary to modify the molecular weight of the polymer and/or its degree of crosslinking. Said material properties of the polymer may be influenced in the course of its preparation through the choice of solvent, reaction temperature, type of polymerization reaction initiator, reaction time, concentration ratios, presence of crosslinkers, etc. Other material properties (hydrophilicity, lipophilicity) can be regulated through the use of suitable comonomers. As will be appreciated, the presence of auxiliaries (plasticizers, pigments, etc.) may also affect the diffusion behavior of the at least one volatile substance in the material of the first control element (6). Finally, the diffusion path of the at least one volatile substance (4) also depends on the thickness of the first control element (6), which contributes to control of the duration of its release.

The second control element (7) is composed of a material which is impermeable (impervious) to the at least one volatile substance. The impermeable materials include metals, plastics, natural polymers, and, in particular, composites of metal and plastic, which are available commercially as so-called barrier layer films. Also regarded as suitable impervious plastics or natural polymers are barrier plastics which are known to the skilled worker. They include the following: polyacrylonitrile, polyamide, polyesters, polyethylene terephthalate, polyvinylidene chloride, viscose, cellophane, etc., and also blends thereof. Within the barrier layer films, however, it is also possible to use pervious plastics in a composite with metal foils, since the impermeability to the at least one volatile substance derives from the presence of the metal foil in the composite. It is also possible to use fiber membranes as the second control element (7). The impermeable material is preferably nonadhesive.

The suitable metals include aluminum, copper, zinc,

iron, and tin.

A preferred embodiment is that in which the second control element (7) is in the form of a film ("barrier layer film"). As such, the second control element (7) may have the same dimensions as the first control element (6), in other words a thickness of between 50  $\mu\text{m}$  and 2.5 mm, preferably between 0.1 mm and 0.5 mm. The length and width of the second control element (7) are chosen, in the case of a flat reservoir, such that it covers at least one section of the first control element, but preferably fully covers the first control element (6).

In order for the second control element (7) to be able to exert its function of controlling the release of the at least one volatile substance (4), it possesses gaps (8), which may take the form of tubes and/or bubbles. Alternatively the gaps may possess an irregular form, provided it is possible thereby to obtain a defined permeability of the film-form second control element (7). Owing to the presence of these gaps, the at least one volatile substance is able to pass through the second control element (7) and emerge into the environment of the dispenser. The exact control of the release of the at least one volatile substance (4) takes place in the case of the second control element (7) merely on the basis of these "mechanical" properties, i.e., it is dependent on the number, size and/or shape of these gaps (8), which directly determine the permeability of the second control element (7) to the volatile substance (4). The nature of the material has virtually no effect, or at least only a minimum effect, on said permeability.

35

In one preferred embodiment the gaps (8) are tubes ("perforation holes", "microchannels"), which may possess a diameter of between 2  $\mu\text{m}$  and 2 mm, preferably between 50  $\mu\text{m}$  and 0.5 mm, and more preferably between



100  $\mu\text{m}$  and 250  $\mu\text{m}$ . Typical numbers relating to the gaps are 500 to 8000 per  $\text{m}^2$  of barrier layer film, preference being given to the range from 1200 to 2500 tubular gaps per  $\text{m}^2$ .

5

In a further embodiment the gaps (8) may be substantially spherical gaps ("pores", "holes"), whose diameters correspond to those of the tubes. These spherical gaps (8) possess common contact points which  
10 allow passage of the at least one volatile substance (4) ("open-pore foam").

In a further embodiment the gaps may lack a unitary form ("irregular" gaps). They occur in particular in  
15 the case of fiber membranes. Such membranes comprise compressed fiber material (water-jet-consolidated polyester web, for example) in which, as a result of the production process, there are interstices between the individual fibers, these interstices possessing a  
20 defined volume ("pore volume"), depending on the extent of compression, and thereby producing an adjustable porosity in the material.

One particularly preferred case represents a flat  
25 embodiment of the dispenser in which the top face (2) and the bottom face (3) of the reservoir are each covered by a first control element (6) which is fully covered in each case by a second control element (7). The advantage of this embodiment is that it can be  
30 picked up without any risk of sticking. At the same time the at least one volatile substance (4) can be released on both sides (2, 3) of the reservoir.

Because of the existence of the two control elements  
35 with their different functions, the dispenser is capable of allowing both "rapid release" of the at least one volatile substance (4) and "delayed release". The function of the first control element (6) is based on the principle of the control of the diffusion of the

at least one volatile substance (4); the function of the second control element (7) is based on the principle of alteration to the size of the surface area of the material layer comprising the at least one  
5 volatile substance with respect to the environment. Merely by way of precaution it may be pointed out that this differentiation of two fundamentally different mechanisms of action (control by diffusion and by alteration of the surface area), which are ascribed to  
10 the two different control elements, is not intended to be understood as a one hundred percent exclusion of the respective other principle. These are, however, the essential mechanisms of action of the respective control element in each case. The special design of the  
15 dispenser ensures that the effect of the two "respectively other" mechanisms of action is negligibly small relative to the effect of the fundamental action principles of the two control elements.

20 The selection of the material for the first control element (6) possesses fundamental importance for the diffusion rate of the at least one volatile substance (4). The adjustment of the porosity, i.e., the number and size of the gaps (8) in the second control element  
25 (7), then determines the size of the area from which the at least one volatile substance (4) is able to emerge into the environment.

Thus, when using a second control element (7) having a  
30 relatively large number of relatively large gaps (8), the at least one volatile substance (4) can be delivered to the environment within a few hours in the case of "rapid release"; for example, over a period of 1 to 12 hours.

35

In the case of "delayed release" it may persist over a period of several days or weeks, 7 days to 8 weeks for example, and possibly even over a number of months, in other words up to 6 months, provided a relatively small

number of relatively small gaps (8) are used in the second control element (7).

Accordingly, a release control which is relatively independent of the composition of the reservoir and of the material properties of the first control element (6) is achieved. The "fine tuning" of the release, therefore, can be achieved ultimately through the parameter of the porosity of the second control element (7).

The advantage of this construction is that - particularly in the case of volatile substances which differ sharply from one another in chemical and physical terms - there is no need to adapt the material properties of the first control element to the physical properties of the volatile substances, but that instead only the number and/or size of the gaps in the second control element need be varied. This, however, is much easier to carry out technically, with a lower experimental outlay.

The dispensers are produced by bringing the carrier material (5) into the desired form, by means for example, of spinning, coating, rolling, diecutting, pulverizing, grinding, cutting, etc., or combinations thereof. The carrier material, if in the form of a continuous strip, is converted into individual sections, by means of cutting or punching for example, in which it is able to serve as an important constituent of the reservoir (1).

The first control element (6) can be produced by mixing the formulating constituents, in aqueous solution for example, but preferably in an organic solvent. The solution or melt of the formulation constituents can then be transferred by means for example of a doctor blade to a transport web, where, following removal of the solvent or in the course of cooling, it can be

brought into the form of a film.

The second control element (7) can be brought into film form correspondingly. Subsequently, tubular gaps (8) can be punched into the resultant film, by transporting the film through two counter-rotating rolls, of which at least one possesses barblike projections which produce perforation as they pass through the film. Other techniques, known to the skilled worker, for producing perforated films include electrostatic perforation, hot needles, flame perforation or laser perforation.

Alternatively the second control element (7) may be produced by introducing a gaseous substance into the formulation constituents, by stirring, in such a way that in the course of solidification (i.e., when the solvent evaporates or when the melt cools) an open-pore foam is formed, i.e., spherical gaps (8). The gaseous substance, however, may also be released through a chemical reaction of the formulation constituents, such as in the case of polyurethanes, for example.

Alternatively the second control element (7) may be produced from a web material (nonwoven fabric), preferably by water-jet consolidation. Suitable such material may be, for example, a fiber membrane having a basis weight of  $100 \text{ g/m}^2$  (consisting of 100% viscose or of 70% viscose and 30% polyethylene terephthalate, PET).

The at least one volatile substance (4) may be placed directly - as a solid or liquid, solution, dispersion or suspension - into a depression in a first control element (6) in film form. Immediately thereafter the resultant reservoir (1), containing at least one volatile substance (4), is covered with a layer (9) of material impermeable to the at least one volatile substance, or with a further, first control element (6)

in film form.

Preferably, however, the at least one volatile substance (4) is mixed with the carrier material (5) or  
5 applied by spraying or otherwise in liquid form to a section of a carrier material in strip form. This section can then be covered with at least one first control element (6) in film form.

10 The assembly of reservoir (1) and two first control elements (6) or one first control element (6) and a layer (9) of material impermeable to the volatile substance is joined to the second control element (7)  
15 by means of laminating, which is known to the skilled worker, utilizing the adhesive quality of the first control element (6).

Individual dispensers can be obtained from such webs of material by lengthwise and crosswise cutting and  
20 punching.

One advantageous embodiment envisages furnishing two or more reservoirs (1, 1', 1'', ...), of which each contains a different volatile substance or composition  
25 (4, 4', 4'', ...), in each case with a first control element (6, 6', 6'', ...) and a second control element (7, 7', 7'', ...). This embodiment of a dispenser is particularly advantageous if the first control element (6) and the second control element (7) are identical in  
30 terms of the material for all the reservoirs (1, 1', 1'', ...), while only the size and/or number of gaps (8, 8', 8'', ...) in the second control element is different. A "multireservoir" dispenser of this kind may be located on a layer (9) of impermeable material  
35 which is used in common by all of the reservoirs (1, 1', 1'', ...), or may be provided on both sides with the corresponding first and second control elements.

If in such a case the first reservoir (1) contains - as



a mixture of volatile substances - the "top note" of a perfume, the second reservoir (1') the "heart note" of said perfume, and the third reservoir (1'') the "base note" of said perfume, then through the controlled  
5 release of the volatile substances of the respective reservoir (1, 1', 1'') it is possible to modify the classic fragrance course of said perfume. The dispenser is capable in particular of prolonging the effect of the "top note" which is usually released rapidly.

10

The dispenser can be used in order to deliver volatile substances (4) to an environment. The environment is preferably a gaseous environment, an example being the air in a substantially closed space (for example,  
15 furniture item, room, vehicle, shoe, baking oven, garbage pail, suitcase). Alternatively it may be a liquid environment (for example, aquarium, toilet bowl, washing machine). Finally, the environment may also be a solid capable of taking up the volatile substance  
20 (for example, clothing item, books, carpet).

The dispenser may be used to dispense attractants for insects (including those with a gender-specific action, or in combination with known insect traps), as a  
25 repellent product (moth repellent for clothing in wardrobes, mosquito repellent in rooms or on patios), to dispense pheromones for biological pest control in agriculture and forestry ("confusion method", in the case for example of the grape berry moth in  
30 viticulture, the pink bollworm in cotton-growing, and the bark beetle), as a product or component of a product for room or body fragrancing, in the segment of wellness and aromatherapy.

35 The embodiments described and depicted serve merely to illustrate the fundamental aspects of the invention and should not be interpreted in any way that restricts the invention to these examples.

Example 1:

A mixture of 15 g of hydroabietyl alcohol, 40 g of  
terpene-phenolic resin and 45 g of ethylene vinyl  
5 acetate copolymer having a vinyl acetate fraction of  
between 25% and 28% is melted at 140°C and coated onto  
a process sheet to give a pressure-sensitively adhesive  
film having a basis weight of 100 g/m<sup>2</sup>. After cooling,  
this pressure-sensitively adhesive film is covered with  
10 a 23 µm thick polyethylene terephthalate (PET) film.  
This film contains about 5600 tubular gaps per m<sup>2</sup>, each  
with a diameter of 0.3 mm, introduced by hot-needle  
perforation. The resultant composite laminate of  
pressure-sensitively adhesive film and PET film is cut  
15 into strips 20 mm wide. At intervals of 35 mm, circular  
disks of viscose nonwoven (water-jet consolidated,  
basis weight: 100 g/m<sup>2</sup>) with a diameter of 12 mm are  
positioned centrally. Then 7 mg of a solution (1 mg of  
a mixture of one part (E,Z)-2,13-octadecadienal and 2  
20 parts (E)-2-octadecenal in 5 mg of wheat germ oil) are  
trickled onto the nonwoven disk. The reservoir produced  
in this way is covered with a 20 mm wide strip of the  
composite laminate, the side with the pressure-  
sensitively adhesive film covering the reservoir. The  
25 resultant assembly of reservoir, two first control  
elements and two second control elements is cut into  
individual sections 35 mm long, so that the reservoir  
is disposed in the center in each case. Individual such  
dispensers can be packed by known methods into sealed-  
30 edge pouches or blister packs.

The figures serve to illustrate the structure of  
preferred embodiments of the dispenser.

35 Fig. 1 shows the cross section of a dispenser  
comprising reservoir (1), first control element (6) and  
second control element (7), which is located on a layer  
(9) of material impermeable to the at least one  
volatile substance (4). This layer (9) of material may

have been given an adhesive treatment, to allow easy removal of the dispenser. It can then be positioned easily in the desired environment, by being adhered to the inside of a furniture item, for example.

5

Fig. 2 shows the cross section of a dispenser comprising reservoir (1), first control element (6) and second control element (7), the control elements being located each on either side (2, 3) of the reservoir.  
10 Since the second control element (7) is not adhesive, the dispenser can be positioned in the desired environment with the aid where appropriate of any desired fixing means (hooks, hangers, adhesive strips, etc.). Alternatively it can be laid out directly at the  
15 site of use.

Fig. 3 shows, in a plan view, a dispenser comprising three reservoirs (1, 1', 1'') each of which contains a different volatile substance or a different mixture of  
20 substances (4, 4', 4''). The three reservoirs are covered with an identical first control element (6). The second control element (7) differs in each case in a different number and/or size of gaps (8, 8', 8''). The three reservoirs and also the other components of the  
25 dispenser are mounted on a single layer (9) of material impermeable to the volatile substances.

List of reference numerals:

- 30 (1) = reservoir  
(2) = top face of the reservoir  
(3) = bottom face of the reservoir  
(4) = volatile substance  
(5) = carrier material  
35 (6) = first control element  
(7) = second control element  
(8) = gaps  
(9) = layer of a material impermeable to the volatile substance

## Claims

1. A dispenser for controlled release of volatile substances, comprising a reservoir (1) containing  
5 at least one volatile substance (4), characterized  
in that it comprises a first control element (6)  
which exerts a control function which is dependent  
on the physical properties of the at least one  
volatile substance (4) and the material properties  
10 of the constituents of the first control element  
(6) and a second control element (7) which exerts  
a control function which is independent of the  
physical properties of the at least one volatile  
substance (4) and the material properties of the  
15 constituents of the first control element (6).
2. The dispenser of claim 1, characterized in that  
the first control element (6) is disposed between  
the reservoir (1) and the second control element  
20 (7).
3. The dispenser of claim 1 or 2, characterized in  
that the second control element (7) is a material  
comprising gaps (8) which is impermeable to the at  
least one volatile substance.  
25
4. The dispenser of one or more of claims 1 to 3,  
characterized in that the reservoir (1) is a  
cavity.  
30
5. The dispenser of one or more of the preceding  
claims, characterized in that the reservoir (1)  
comprises a carrier material (5) which is capable  
of accommodating a volatile substance (4).  
35
6. The dispenser of one or more of the preceding  
claims, characterized in that the reservoir (1) is  
flat and has a top face (2) and a bottom face (3).

7. The dispenser of one or more of the preceding claims, characterized in that the carrier material (5) comprises a natural or synthetic polymer.  
5
8. The dispenser of one or more of the preceding claims, characterized in that the carrier material (5) is in fiber, woven, nonwoven, foam, powder, gel, solution or granule form.  
10
9. The dispenser of one or more of the preceding claims, characterized in that the first control element (6) is composed of a material which is permeable to the at least one volatile substance.  
15
10. The dispenser of one or more of the preceding claims, characterized in that the material which is permeable to the at least one volatile substance comprises a natural or synthetic polymer or a blend thereof.  
20
11. The dispenser of one or more of the preceding claims, characterized in that the second control element (7) is in the form of a film and has a thickness of between 50  $\mu\text{m}$  and 2.5 mm.  
25
12. The dispenser of one or more of the preceding claims, characterized in that the gaps (8) in the second control element (7) are tubular, spherical or irregular.  
30
13. The dispenser of one or more of the preceding claims, characterized in that the at least one volatile substance (4) is an active chemical and/or biological substance.  
35
14. The dispenser of one or more of the preceding claims, characterized in that the at least one volatile substance (4) is a fragrance or fragrance



mixture with attractive or repellent action on insects, fish, amphibians, reptiles, birds or mammals.

- 5 15. The dispenser of one or more of the preceding  
claims, characterized in that the reservoir (1) is  
covered on its top face (2) and on its bottom face  
(3) by in each case a first control element (6),  
which is in turn fully covered in each case by a  
10 second control element (7).
16. The use of a dispenser of any one of claims 1 to  
15 for releasing a volatile substance (4) to a  
gaseous, liquid or solid environment.
- 15 17. The use of a dispenser of any one of claims 1 to  
15 for releasing a volatile substance (4) over a  
period of at least one hour.

Fig. 1:

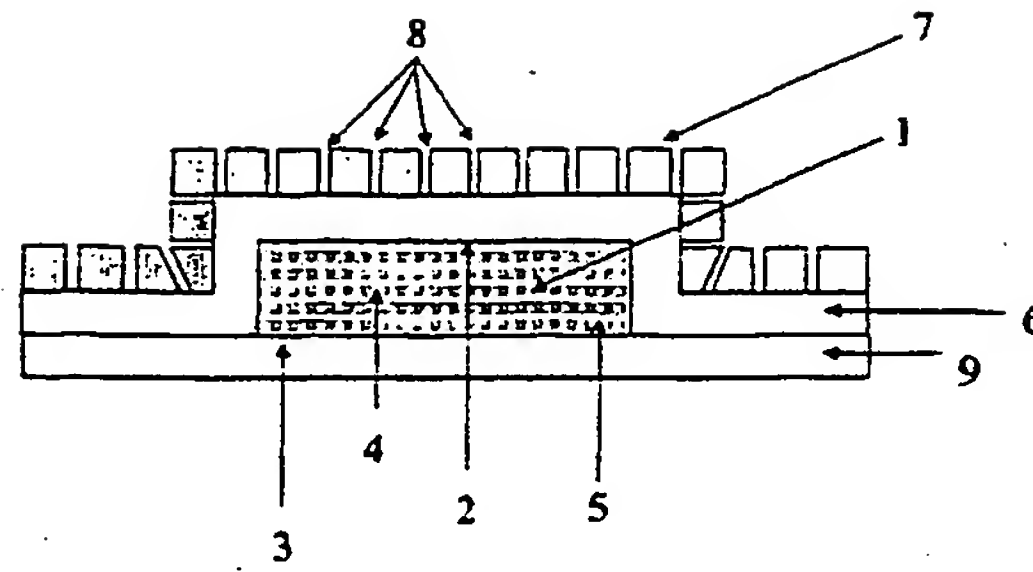


Fig. 2:

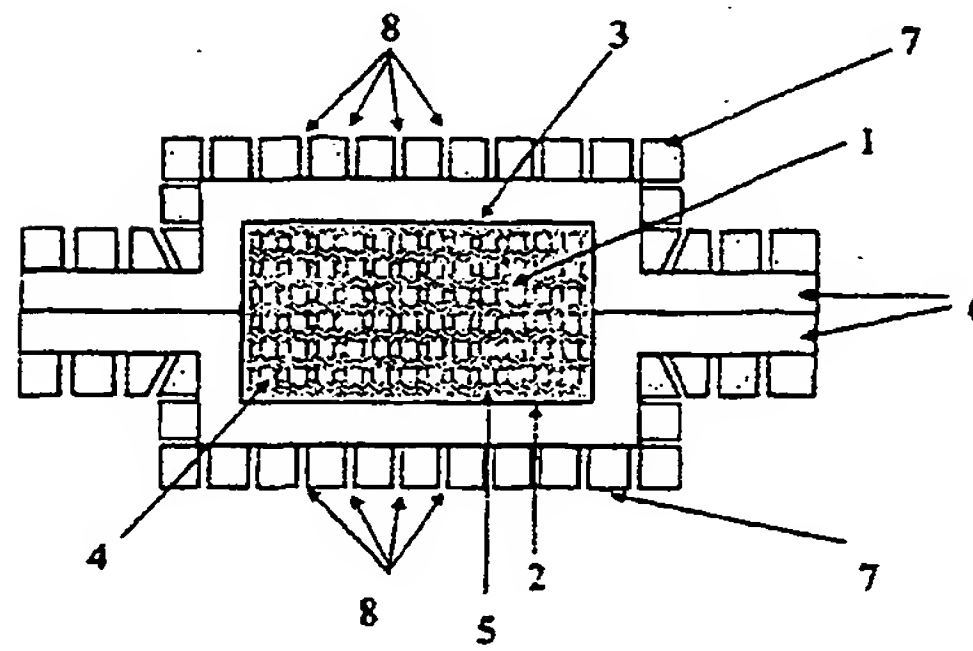
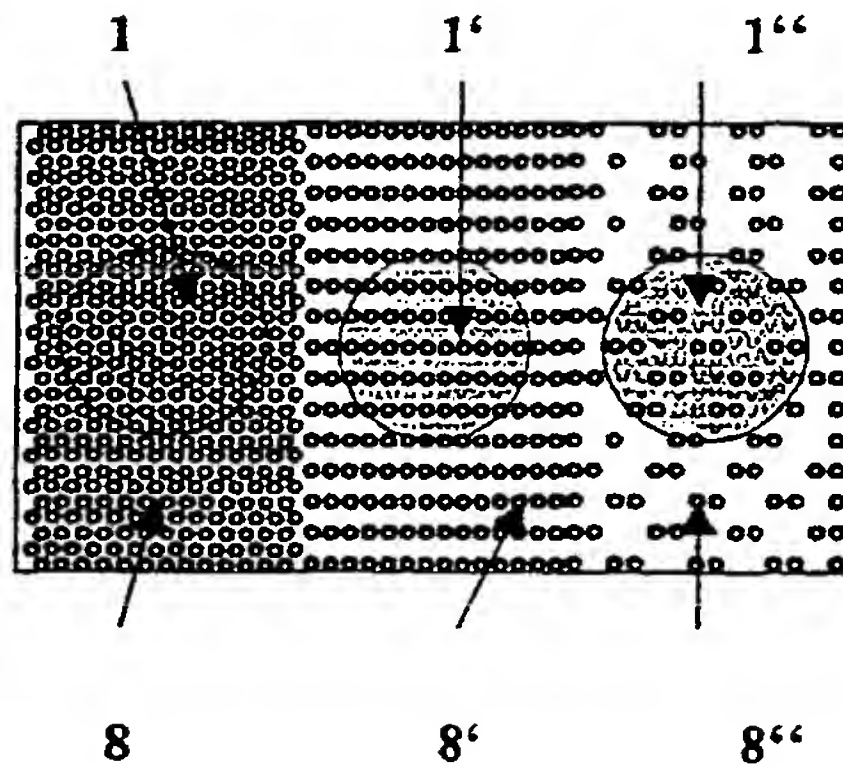


Fig. 3:



Claims

1. A dispenser for controlled release of volatile substances, comprising a reservoir (1) containing  
5 at least one volatile substance (4), a first control element (6), which is pressure-sensitively adhesive and exerts a control function which is dependent on the physical properties of the at least one volatile substance (4) and the material  
10 properties of the constituents of the first control element (6) and a second control element (7) which exerts a control function which is independent of the physical properties of the at least one volatile substance (4) and the material  
15 properties of the constituents of the first control element (6).

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
27. Mai 2004 (27.05.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2004/043201 A3**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: A61L 9/12,  
A01M 1/20

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/011728

(22) Internationales Anmeldedatum:  
23. Oktober 2003 (23.10.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
102 52 950.7 14. November 2002 (14.11.2002) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme  
von US): LTS LOHMANN THERAPIE-SYSTEME AG  
[DE/DE]; Lohmannstrasse 2, 56626 Andernach (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): FELDHEGE, Michael  
[DE/DE]; Friedrich-Ebert Ring 6, 56068 Koblenz (DE).

KLOCZKO, Malgorzata [DE/DE]; Ammerich 50, 53577  
Neustadt/Wied (DE). ROREGER, Michael [DE/DE];  
Pestalozzistrasse 38, 56567 Neuwied (DE).

(74) Anwalt: SCHMIDT, Werner; LTS Lohmann Therapie-  
Systeme AG, Patentabteilung, Postfach 15 25, 56605 An-  
dernach (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AU, BR, CA, CN, IL,  
IN, JP, KR, MX, NZ, PH, PL, RU, US, ZA.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT,  
BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR,  
HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

Veröffentlicht:

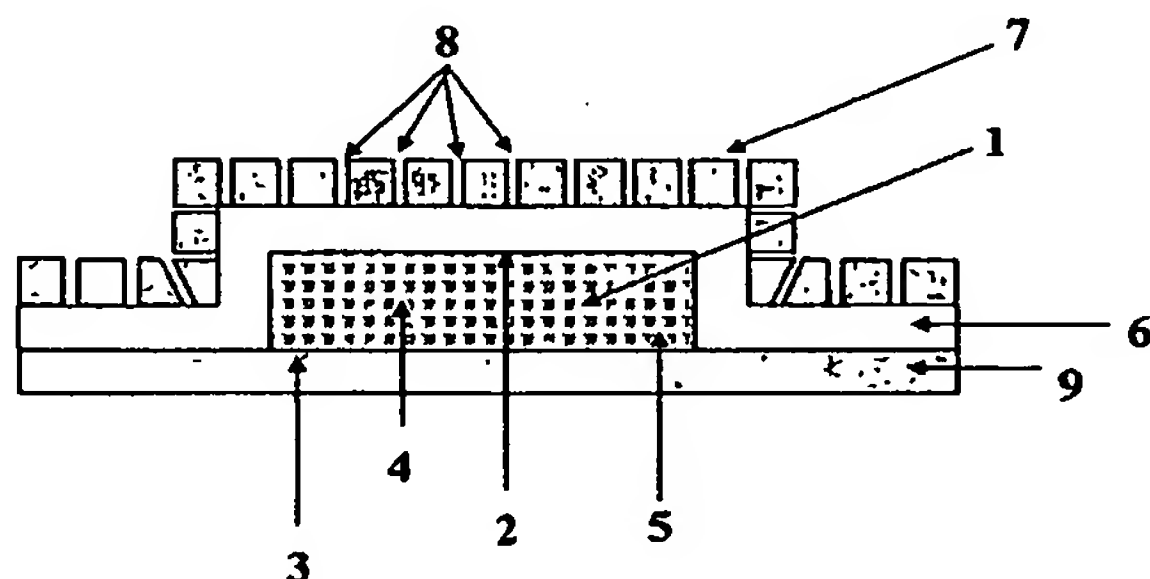
- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden  
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen  
eintreffen

(88) Veröffentlichungsdatum des internationalen  
Recherchenberichts: 12. August 2004

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: DISPENSER FOR THE CONTROLLED RELEASE OF VOLATILE SUBSTANCES

(54) Bezeichnung: SPENDER ZUR KONTROLLIERTEN FREISETZUNG FLÜCHTIGER SUBSTANZEN



(57) Abstract: The invention relates to a dispenser for a volatile substance (4), which contains a reservoir (1) and two control elements. The first control element (6) exerts a control function that is dependent on the substance characteristics of the volatile substance (4) and the material characteristics of the constituents of said first control element (6). However, the second control element (7) exerts a control function that is independent of the substance characteristics of the volatile substance (4) and the material characteristics of the constituents of said first control element (6). The first control element (6) is located between the reservoir (1) and the second control element (7) and is permeable to at least one volatile substance (4). The second control element (7) consists of a material that is impermeable to the volatile substance and contains defined material

cavities (8). Perfumes, crop protection agents, pheromones and repellents, which can be released in a controlled manner, constitute the volatile substances.

(57) Zusammenfassung: Gegenstand der Erfindung ist ein Spender für eine flüchtige Substanz (4), die ein Reservoir (1) enthält und zwei Kontrollelemente. Das erste Kontrollelement (6) übt eine von den Stoffeigenschaften der mindestens einen flüchtigen Substanz (4) und den Materialeigenschaften der Bestandteile des ersten Kontrollelements (6) abhängige Kontrollfunktion aus. Das zweite Kontrollelement (7) übt dagegen eine von den Stoffeigenschaften der mindestens einen flüchtigen Substanz (4) und den Materialeigenschaften der Bestandteile des ersten Kontrollelements (6) unabhängige Kontrollfunktion aus. Das erste Kontrollelement (6) ist zwischen dem Reservoir (1) und dem zweiten Kontrollelement (7) angeordnet und für mindestens eine flüchtige Substanz (4) durchlässig. Das zweite Kontrollelement (7) besteht aus einem für die flüchtige Substanz undurchlässigen Material und enthält definierte Materialaussparungen (8). Zu den flüchtigen Substanzen zählen insbesondere Duftstoffe, Pflanzenschutzmittel, Pheromone und Repellentien, die in kontrollierter Weise freigesetzt werden können.

WO 2004/043201 A3



*Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.*



**Spender zur kontrollierten Freisetzung flüchtiger Substanzen**

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf einen Spender zur kontrollierten Freisetzung von flüchtigen Substanzen. Die flüchtigen Substanzen können in eine Umgebung abgegeben werden, die vorzugsweise gasförmig ist. Es ist jedoch unter Umständen auch möglich, die flüchtigen Substanzen in eine flüssige oder feste Umgebung abzugeben

Vorrichtungen zur kontrollierten Freisetzung von flüchtigen Substanzen sind bekannt, insbesondere als Raumbedufter. Die – insbesondere verzögerte – Freisetzung der mindestens einen flüchtigen Substanz erfolgt häufig aus gelförmigen Trägermaterialien. Es ist aber auch bekannt, die flüchtigen Substanzen auf Holz, Fasern, Kunststoffe oder Filz aufzuziehen, um eine verzögerte Freisetzung zu erzielen.

15

Aus US 4,874,129 ist eine mehrschichtig aufgebaute Vorrichtung zur kontrollierten Freisetzung von Duftstoffen bekannt. Diese Vorrichtung umfasst eine erste Schicht aus einer ablösbaren Schutzfolie, eine zweite Schicht aus einem Haftkleber auf Silikonbasis, eine dritte Schicht aus einer mit Parfümöhl imprägnierten Silikonmatrix und eine vierte, permeable Rückschicht, welche die Freisetzung des Parfümöls aus der Vorrichtung kontrolliert.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht darin, ein Erzeugnis zur Verfügung zu stellen, welches einfach herzustellen ist und eine kontrollierte Freisetzung von mindestens einer flüchtigen Substanz ermöglicht, ohne daß hierzu eine Zufuhr von mechanischer oder elektrischer Energie notwendig ist. Außerdem soll die Freisetzung der mindestens einen flüchtigen Substanz durch leichte Modifikationen der Beschaffenheit der Vorrichtung kontrollierbar werden, ohne daß hierzu eine aufwendige Anpassung der Formulierungsbestandteile an die jeweils verwendete flüchtige Substanz erforderlich ist.

Gelöst wird die Aufgabe durch einen Spender zur kontrollierten Freisetzung flüchtiger Substanzen, der ein Reservoir (1), ein erstes Kontrollelement (6) und ein

zweites Kontrollelement (7) enthält. Das erste Kontrollelement (6) ist in dem Spender zwischen dem Reservoir (1) und dem zweiten Kontrollelement (7) angeordnet. Während der Anwendung des Spenders wandert die mindestens eine flüchtige Substanz (4) vom Reservoir (1) zunächst durch das erste Kontrollelement (6) hindurch und dann durch das zweite Kontrollelement (7).

Das erste Kontrollelement (6) übt dabei eine Kontrolle der Freisetzungsgeschwindigkeit der mindestens einen flüchtigen Substanz durch Diffusionskontrolle aus. Die Diffusion ist ein Transportphänomen, welches von den Eigenschaften des Stoffs (im vorliegenden Fall die mindestens eine flüchtige Substanz (4)) und des Mediums (im vorliegenden Fall das Material des ersten Kontrollelements (6)) abhängt. Es handelt sich also um eine von Stoffeigenschaften abhängige Kontrollfunktion. Unter den Stoffeigenschaften sind hier die physikalisch-chemischen Eigenschaften der mindestens einen flüchtigen Substanz und die physikalisch-chemischen Eigenschaften der Bestandteile des ersten Kontrollelements (6) zu verstehen. Diese Stoffeigenschaften sind die Basis dafür, dass für die mindestens eine flüchtige Substanz (4) in dem ersten Kontrollelement (6) ein Diffusionskoeffizient gemessen werden kann.

Das zweite Kontrollelement (7) übt eine Kontrolle der Freisetzungsgeschwindigkeit der mindestens einen flüchtigen Substanz (4) aus, indem es die Größe der Oberfläche des ersten Kontrollelements (6) kontrolliert, welche für den Übergang der mindestens einen flüchtigen Substanz (4) in die Umgebung zur Verfügung steht. Das zweite Kontrollelement (7) wird eingesetzt, um eine definierte Verkleinerung der Oberfläche des ersten Kontrollelements (6) vorzunehmen. Es handelt sich hierbei also um eine von den oben erwähnten Stoffeigenschaften unabhängige Kontrollfunktion.

Durch die gemeinsame Wirkung von erstem Kontrollelement (6) und zweitem Kontrollelement (7) wird eine kontrollierte Freisetzung der mindestens einen flüchtigen Substanz (4) aus dem Reservoir (1) in die Umgebung erzielt.

Das Reservoir (1) ist zur Aufnahme mindestens einer flüchtigen Substanz (4) befähigt. In der einfachsten Ausführungsform handelt es sich bei dem Reservoir (1) um einen Hohlraum, der von dem ersten Kontrollelement (6), gegebenenfalls zusammen mit einer für die mindestens eine flüchtige Substanz undurchlässigen Materialschicht (9) umschlossen wird. In diesem Fall kann das Reservoir (1) die mindestens eine flüchtige Substanz (4) direkt enthalten. Vorzugsweise enthält das Reservoir jedoch ein Trägermaterial (5), welches zur Aufnahme mindestens einer flüchtigen Substanz (4) befähigt ist. Bei Verwendung eines Trägermaterials (5) enthält dieses die mindestens einen flüchtige Substanz (4), zum Beispiel in Form einer Lösung, einer Suspension, als Dispersion, als Adsorbat und / oder als Absorbat.

Die dreidimensionale Gestalt des Reservoirs (1) kann beliebig sein, sie ist jedoch vorzugsweise flächenförmig. Hierunter ist zu verstehen, daß die Dicke des Reservoirs im Verhältnis zu seiner Länge und Breite gering ist. Bevorzugt ist eine Dicke von 0,1 mm bis 2,5 cm, besonders bevorzugt zwischen 0,5 mm und 5 mm. Entsprechend sind Längen und Breiten zwischen 4 mm und 20 cm bevorzugt, besonders zwischen 10 mm und 5 cm. Aufgrund seiner flachenförmigen Beschaffenheit besitzt das Reservoir (1) eine obere Seite (2) und eine untere Seite (3). Es kann je nach den Anforderungen bei der Verwendung des Erzeugnisses geformt sein, vorzugsweise rechteckig, quadratisch, rund oder oval.

In einer einfachen Ausführungsform ist das Reservoir (1) auf seiner oberen Seite (2) vom ersten Kontrollelement (6) und auf seiner unteren Seite (3) von einer für die mindestens eine flüchtige Substanz undurchlässigen Materialschicht (9) bedeckt. Abgeschlossen wird das Reservoir (1) dadurch, daß sich das erste Kontrollelement (6) und die für die mindestens eine flüchtige Substanz undurchlässige Materialschicht (9) das Reservoir (1) allseits umschließen und direkten Kontakt miteinander besitzen. In einer bevorzugten Ausführungsform ist das Reservoir (1) jedoch vollständig, das heißt für den Fall der flächenförmigen Ausgestaltung auf seiner oberen Seite (2) und auf seiner unteren Seite (3) vom ersten Kontrollelement (6) bedeckt („ummantelt“).

Als Trägermaterial (5) für die mindestens eine flüchtige Substanz (4) kommt ein natürlicher oder synthetischer Stoff in Frage, der gegenüber der mindestens einen flüchtigen Substanz inert ist. Hierzu zählen anorganische Substanzen wie  
5 beispielsweise Sand, Salz, Aluminiumoxid, Siliciumdioxid, Silicagel, Kieselsäure, Calciumoxid, Titandioxid, Ton. Vorzugsweise wird jedoch eine organische Substanz als Trägermaterial (5) verwendet, beispielsweise Monosaccharide, Disaccharide, ein natürliches oder synthetisches Polymer, oder eine Mischung davon. In diesem Zusammenhang ist unter dem Begriff „inert“ zu verstehen, daß  
10 die mindestens eine flüchtige Substanz (4) erstens keine chemische Zersetzung durch den Kontakt mit dem Trägermaterial (5) erfährt und zweitens zumindest partiell das Stoffgemisch von flüchtiger Substanz (4) und Trägermaterial (5) verlassen kann. (Keine irreversible Mischungsbildung.)

15 Geeignete natürliche oder synthetische Polymere sind Homo- oder Copolymere sowie Mischungen aus der Gruppe umfassend Polysaccharide, Cellulose, Cellulosederivate, Celluloseester, Hemicellulosen, Alginate, Reyon, Cellulosenitrate, Acetat-Reyon, Stärke, Gelatine, Carrageen, Gummi Arabicum, Chitin, Pektin, Zellstoff, Zellwolle, Polyacrylate, Polyacrylnitril, Polybutadien,  
20 Polybuten, Polycarbonat, Polychlortrifluorethylen, Polydialkylsiloxan, Polyisopren, Polyether, Polyethylen, Polyethylenglykol, Polyethylenglykolester, Polyethylenglykoether, Polyglykolester, Polyisobuten, Polypeptide, Polypropylen, Polystyrol, Polytetrafluorethylen, Polyurethan, Polyvinylacetat, Polyvinylalkohol, Polyvinylchlorid, Polyvinylester, Polyvinylether, Polyvinylidenchlorid,  
25 Polyvinylpyrrolidon, Proteine, Styrol-Isopren-Styrol-Blockcopolymere.

Im Reservoir (1) kann das Trägermaterial (5) als kompakte Masse (d. h. als feste Matrix) vorliegen. Vorzugsweise liegt es jedoch in Form von Fasern, textilem Gewebe, Vlies, Gewirke, Schaum, Pulver, Lösung, Gel, Granulat oder  
30 bahnförmigen Material vor. Das Trägermaterial (5) zeichnet sich durch eine gute Aufnahmefähigkeit für die mindestens eine flüchtige Substanz aus.

- Bei der mindestens einen flüchtigen Substanz (4) handelt es sich um einen Stoff, der in der Umgebung, in die er kontrolliert abgegeben wird, eine gewünschte Wirkung erzielt. Insofern kann es sich um einen chemischen und / oder biologischen Wirkstoff handeln. Hierzu zählen Desinfektionsmittel, Detergentien, Duftstoffe, Pflanzenschutzmittel (Akarizide, Fungizide, Herbizide, Insektizide), Pharmazeutika, Pheromone (insbesondere Insektenpheromone), Reinigungsmittel, Repellentien, Lockstoffe, Waschmittel etc. Die flüchtige Substanz (4) kann als Festkörper oder Flüssigkeit vorliegen, aber auch in Form einer Lösung, einer Dispersion oder einer Suspension in einem flüchtigen oder nicht-flüchtigen Lösungsmittel bzw. Hilfsmittel. Unter dem Begriff „mindestens eine flüchtige Substanz“ ist selbstverständlich auch eine Mischung mehrere flüchtiger Substanzen zu verstehen; in bevorzugter Ausführung eine mehr oder weniger komplexe Mischung verschiedener Duftstoffe („Duftstoffkomposition“, „Parfümöl“).
- Bevorzugt sind als flüchtige Substanzen (4) Duftstoffe, die einen für Menschen angenehmen Geruch besitzen, sowie Pheromone, die eine für Insekten, Fische, Amphibien, Reptilien, Vögel oder Säugetiere anlockende Wirkung besitzen. Dem Fachmann ist die jeweilige spezielle Wirkung (z. B. Repellent oder Lockstoff) für den Menschen oder das jeweilige Tier bekannt, ebenso die geschlechtsspezifische Wirkung einzelner Sexuallockstoffe.

- Zu den Duftstoffen zählen die ätherischen Öle wie Alantwurzöl, Amyrisöl, Angelikasamenöl, Angelikawurzöl, Anisöl, Araucariaöl, Arnikablütenöl, Artemisiaöl, Atractctylisöl, Baldrianöl, Basilikumöl, Bayöl, Bergamotteöl, Birkenteeröl, Bittermandelöl, Bohnenkrautöl, Boldoblätteröl, Buchublätteröl, Cabreuvaöl, Cascarillaöl, Champacablütenöl, Cistusöl, Costuswurzöl, Cubebenöl, Davanaöl, Dillöl, Dillsamenöl, Edeltannenöl, Edeltannenzpfenöl, Elemiöl, Estragonöl, Eukalyptusöl, Fenchelöl, Fichtennadelöl, Galbanumöl, Galgantwurzöl, Geraniumöl, Gingergrasöl, Grapefruchtöl, Guajaköl, Gurjunbalsamöl, Helichrysumöl, Ho-Öl, Ingweröl, Irisöl, Kajeputöl, Kalmusöl, Kamillenöl, Kampheröl, Kanangaöl, Kardamomöl, Karottensamenöl, Kassiaöl, Kiefernadelöl, Koniferenöl, Kopaivabalsamöl, Korianderöl, Krauseminzeöl,



Kümmelöl, Kuminöl, Lavendelöl, Leleshwa-Öl, Lemongrasöl, Liebstockwurzelöl, Limettenöl, Litsea Cubeba-Öl, Lorbeerblätteröl, Macisöl, Majoranöl, Mandarinenöl, Melissenöl, Minzöl, Moschuskörneröl, Myrrhenöl, Myrtenöl, Nelkenöl, Neroliöl, Niaouliöl, Olibanumöl, Origanumöl, Orangenöl, Osmanthusblütenöl, Palmarosaöl, Passionsfruchtöl, Patchuliöl, Perubalsamöl, Petersiliensamenöl, Petersilienkrautöl, Petitgrainöl, Pfefferöl, Pfefferminzöl, Pimentöl, Pine-Öl, Poleyöl, Rautenöl, Rosenholzöl, Rosenöl, Rosmarinöl, Sadebaumöl, Salbeiöl, Sandelholzöl, Sassafrasöl, Schafgarbenöl, Schinus-Molle-Öl, Sellerieöl, Spiköl, Sternanisöl, Tagetesöl, Teebaumöl, Terpentinöl, Thujaöl, Thymianöl, Verbenaöl, Vetiveröl, Wacholderbeeröl, Weinhefenöl, Wermutöl, Wintergrünöl, Ylang-Ylang-Öl, Ysop-Öl, Zdravetzöl, Zedernholzöl, Zimtöl, Zimtblätteröl, Zitronellöl (Citronella), Zitronenöl und Zypressenöl.

Zu den Duftstoffen zählen auch Extrakte, Resinoide und Balsame wie Baummoosextrakte, Benzoeharz, Boronia, Canadabalsam, Cassieblütenextrakt, Colophonium, Copaivabalsam, Dammarharz, Daphneextrakt, Eichenmoosextrakte, Elemiresinoid, Feigenblätterabsolut, Galbanum, Gurjunbalsam, Irisbutter, Jasmin, Labdanumresinoid, Longozaextrakt, Mastix, Myrrhe, Narzissenextrakte, Olibanum (Weihrauch), Opoponax, Perubalsam, Storaxbalsam, Tolubalsam, Tonkabohnenextrakt, Tuberosenextrakt, Vanilleextrakt und Veilchen. Auch Extrakte tierischer Herkunft können hierzu gezählt werden: Ambra, Castoreum, Moschus und Zibet.

Zu den Duftstoffen zählen auch einzelne natürliche oder synthetische Riechstoffe (so genannte „einheitliche Riechstoffe“) vom Typ der Ester, Ether, Alkohole, Aldehyde, Ketone, Kohlenwasserstoffe, Terpene und cyclischen Verbindungen. Sie sind dem Fachmann bekannt aus einschlägigen Handbüchern, z. B.: S. Arctander: „Perfume and Flavour Chemicals“, Montclair, (1969) oder K. Bauer, D. Garbe: „Common Fragrance and Flavor Materials“, VCH, Weinheim (1985). Als Duftstoffe können selbstverständlich auch Mischungen der genannten Stoffe („Parfümkompositionen“) eingesetzt werden.



- Zu den einheitlichen Riechstoffen zählen beispielsweise Acetophenon, Acetyleugenol, Allylisoithiocyanat, Allyljonon, Ambrettolid, Ambroxan,  $\alpha$ -Ameisensäureethylester,  $\alpha$ -Amylzimtaldehyd, Anethol, Anisaldehyd, Anisalkohol, Anisol, Anthranilsäuremethylester, Apiol,  $\alpha$ -Asaron,  $\beta$ -Asaron, Ascaridol, Atlanton,
- 5 Benzaldehyd, Benzoe, Benzoessäureethylester, Benzophenon, Benzylacetat, Benzylaceton, Benzylalkohol, Benzylbenzoat, Benzylformiat, Benzylvalerianat, Bergamotenal,  $\alpha$ -Bisabolol, Borneol, Bornylacetat,  $\alpha$ -Bromstyrol, D-Campher, Carvon, Citral, Citronellal, Costunolid, Cumarin, n-Decylaldehyd, Diallylsulfid, Diphenyloxid, n-Dodecylaldehyd, Elemicin, Ethylhexanoat, Eucalyptol, Eugenol,
- 10 Eugenolmethylester, Farnesol, Fenchon, Fenchylacetat, Geranylacetat, Geranylformiat, Heliotropin, Heptincarbonsäuremethylester, Heptaldehyd, 1-Hexanol, cis-3-Hexen-1-ol, Hydrochinondimethylether, Hydroxycitronellal, Hydroxyzimtaldehyd, Hydrozimmtalkohol, Indol, Iron, Isoeugenol, Isoeugenolmethylether, Isosafrol, Jasmon, Karvakrol, p-Kresolmethylether,
- 15 Laurinsäureethylester, Limonen, Linalool, Linalylacetat, Linalylpropionat, Lylal, Menthane, Menthol, Menthon, p-Methoxyacetophenon, Methyl-n-nonylacetaldehyd, Methyl-n-amylketon, Methylanthranilsäuremethylester, p-Methylacetophenon, Methylchavikol, p-Methylchinolin, Methyl-n-heptenon, Methyl- $\beta$ -naphthylketon, Methyl-n-nonylketon, Muskon, Myristicin,  $\beta$ -Naphthylethylether,  $\beta$ -
- 20 Naphthylmethylether, Nerol, Nonanal, Nonylalkohol, n-Octylaldehyd, p-Oxyacetophenon, Pentadecanolid, Phenol, 2-Phenylethanol, Phenylacetaldehyd-Dimethylacetal, Phenyllessigsäure, 2-Phenylethylacetat, Pinen, Propionaldehyd, Propiophenon, Protocatechualdehyd, Pulegon, Rhodinol, Safrol, Salicylsäurebenzylester, Salicylsäureisoamylester, Salicylsäuremethylester,
- 25 Salicylsäurecyclohexylester, Santalol, Terpenylacetat, Terpinen-4-ol, Thymen, Thymol,  $\gamma$ -Undelacton, Vanillin, Veratrumaldehyd, Verbenol, Verbenon, Zimtaldehyd, Zimmtalkohol, Zimtsäure, Zimtsäurebenzylester, Zimtsäureethylester und Zimtsäuremethylester.
- 30 Zu den Lockstoffen, insbesondere solchen mit einer für Insekten anlockenden Eigenschaft zählen Duftstoffe wie Farnesol, Terpeneol und Vanillin, aber auch Pheromone wie Muscalur, Disparlur, Bonbykol, Brevicomin, (E,E)-8,10-

Dodecadien-1-ol, (Z)-9-Dodecenylacetat, (E)-9-Dodecenylacetat, 7,11-Dimethyl-3-methylen-1,6,10-dodecatrien, Z-11-Hexadecenal, Z-11-Hexadecenylacetat, (Z,Z)-11,13-Hexadecadienal, cis-11-Tetradecenylacetat, trans-11-Tetradecenylacetat, Z-9-Tricosen, Z,E-9,12-Tetradecadien-1-ylacetat, (E,Z)-2,13-Octadecadienal, (E)-2-Octadecenal, E(10),(Z)12-Hexadecadien-1-ol und (E)-4-Tridecen-1-ylacetat.

Zu den Repellentien, insbesondere solchen mit einer für Insekten abstoßenden Eigenschaft zählen Duftstoffe wie Lavendelöl, Zedernholzöl und Citronellöl aber auch Stoffe wie N,N-Diethyl-m-toluamid, 1-Piperidincarboxylsäure-2-(2-hydroxyethyl)-1-methylpropylester, Ethyl-3-(N-acetylbutylamino)-propionat und N,N-Caprylsäurediethylamid.

Als Sexuallockstoff für Fische können die wirksamen Pheromone in Frage kommen, die in den Produkten enthalten sind, die unter der Bezeichnung Ultrabite Karpfen, Ultrabite Brasse/Plötze, Ultrabite Hecht/Aal, Ultrabite Friedfisch, Ultrabite Schwarz-Barsch, Ultrabite Dorsch, Ultrabite Meeres-Aal, Ultrabite Weißfisch, Ultrabite Lachs/Forellen, Ultrabite Meeresfische, Ultrabite See-Aal, Ultrabite Zander, Ultrabite Barbe und Ultrabite Flunder im Handel sind bzw. die Pheromone, die in WO 99/16315 offenbart werden.

Das erste Kontrollelement (6) besteht aus einem für die mindestens eine flüchtige Substanz (4) durchlässigen („permeablen“) Material. Dazu muß die mindestens eine flüchtige Substanz (4) mindestens eine geringe Löslichkeit in diesem Material besitzen oder anders ausgedrückt: Das permeable Material besitzt ein gewisses Lösungsvermögen für die mindesten eine flüchtige Substanz (4). Bei dem permeablen Material kann es sich um ein natürliches oder synthetisches Polymer oder eine Mischung davon handeln. Das Material kann auch Hilfsstoffe wie Weichmacher, Klebrigmacher („tackifier“), Pigmente, Verdicker, Gelbildner, Filmbildner, Antioxidantien, Farbstoffe etc. enthalten.

Als durchlässiges Material kommen insbesondere natürliche und synthetische Polymere und deren Mischungen in Frage. Dazu zählen die Polymere und

Polytermischungen, die bereits zu denen zählen, die als Trägermaterial (5) verwendet werden können. Insbesondere kommen jedoch Polyethylene, Polypropylene, Silikone, Ethylen-Vinylacetat-Copolymere, Polyacrylate, Ethylen-Acrylat-Copolymere, Polyisobutadien, Kautschuk und Styrol-Isopren-Styrol-  
5 Dreiblockpolymere in Frage.

In einer besonderen Ausführungsform ist das erste Kontrollelement (6) haftklebend, was vorzugsweise dadurch erreicht wird, daß ein Polymer mit haftklebenden Eigenschaften verwendet wird (ein so genannter „Haftkleber“, engl.:  
10 „pressure sensitive adhesive“) oder durch Zugabe von Klebrigmachern („tackifier“) zu dem an sich nicht klebrigen Polymer oder Polymergemisch. Tackifier sind dem Fachmann bekannt. Dazu zählen klebrigmachende Harze wie Abitol, Ester der (Hydro-)Abietinsäure, etc.

15 Als bevorzugte Ausführungsform des ersten Kontrollelement (6) ist eine filmförmige Form anzusehen. Als solche kann das erste Kontrollelement (6) eine Dicke zwischen 50 µm und 2,5 mm aufweisen, vorzugsweise zwischen 100 µm und 0,5 mm. Die konkrete Dicke des ersten Kontrollelements ist vorzugsweise konstant. Im Fall eines flächenförmigen Reservoirs werden die Länge und die  
20 Breite des ersten Kontrollelements (6) so gewählt, daß sie die Länge und Breite der oberen Seite (2) des Reservoirs übertreffen, vorzugsweise um mindestens 3 mm. Der dadurch entstehende, allseits überstehende „Rand“ ist erforderlich, damit das auf der oberen Seite (2) des Reservoirs befindliche erste Kontrollelement (6) einen festen Kontakt mit der auf der unteren Seite (3) des Reservoirs (1)  
25 befindlichen entweder nichtklebenden, für den mindestens einen flüchtigen Stoff undurchlässigen Materialschicht (9) oder einer weiteren Schicht eines ersten Kontrollelements (6) bilden kann.

Das erste Kontrollelement (6) kann aufgrund seiner Materialeigenschaften die  
30 Diffusionsgeschwindigkeit der mindestens einen flüchtigen Substanz (4) beeinflussen. Dem Fachmann ist bekannt, daß hierfür gegebenenfalls das Molekulargewicht des Polymers und / oder sein Vernetzungsgrad modifiziert

werden muß. Diese Materialeigenschaften des Polymers können bei seiner Herstellung durch die Wahl des Lösungsmittels, der Reaktionstemperatur, der Art des Starters der Polymerisationsreaktion, die Reaktionsdauer, die Konzentrationsverhältnisse, die Anwesenheit von Vernetzern etc. beeinflusst werden. Weitere Materialeigenschaften (Hydrophilie, Lipophilie) können durch die Verwendung geeigneter Co-Monomere gesteuert werden. Selbstverständlich kann auch das Vorhandensein von Hilfsstoffen (Weichmachern, Pigmenten, etc.) das Diffusionsverhalten der mindestens einen flüchtigen Substanz in dem Material des ersten Kontrollelements (6) beeinflussen. Schließlich hängt auch die Diffusionsstrecke der mindestens einen flüchtigen Substanz (4) von der Dicke des ersten Kontrollelements (6) ab, was zu einer Kontrolle der Dauer ihrer Freisetzung beiträgt.

Das zweite Kontrollelement (7) besteht aus einem für die mindestens eine flüchtige Substanz undurchlässigen („impermeablen“) Material. Zu den undurchlässigen Materialien gehören Metalle, Kunststoffe, natürliche Polymere und insbesondere Verbundwerkstoffe aus Metall und Kunststoff, die als sogenannte Sperrschichtfolien kommerziell erhältlich sind. Als geeignete, impermeable Kunststoffe oder natürliche Polymere sind auch Barrierekunststoffe anzusehen, die dem Fachmann bekannt sind. Hierzu zählen: Polyacrylnitril, Polyamid, Polyester, Polyethylenterephthalat, Polyvinylidenchlorid, Viscose, Cellophan, etc. sowie deren Mischungen. In den Sperrschichtfolien können jedoch auch permeable Kunststoffe im Verbund mit Metallfolien eingesetzt werden, da die Undurchlässigkeit für die mindestens eine flüchtige Substanz auf dem Vorhandensein der Metallfolie in dem Verbund beruht. Es können auch Fasermembranen als zweites Kontrollelement (7) eingesetzt werden. Das undurchlässige Material ist vorzugsweise nicht klebend.

Zu den geeigneten Metallen zählen Aluminium, Kupfer, Zink, Eisen und Zinn.

Bevorzugt ist die Ausführungsform, bei der das zweite Kontrollelement (7) filmförmig ist („Sperrschichtfolie“). Als solche kann das zweite Kontrollelement (7)

die gleichen Dimensionen wie das erste Kontrollelement (6) aufweisen, das heißt eine Dicke zwischen 50 µm und 2,5 mm, vorzugsweise zwischen 0,1 mm und 0,5 mm. Die Länge und Breite des zweiten Kontrollelements (7) werden im Fall eines flächenförmigen Reservoirs so gewählt, daß es mindestens einen Abschnitt des  
5 ersten Kontrollelements, vorzugsweise jedoch vollflächig das erste Kontrollelement (6) bedeckt.

Damit das zweite Kontrollelement (7) seine die Freisetzung der mindestens einen flüchtigen Substanz (4) kontrollierende Funktion ausüben kann, besitzt es  
10 Materialaussparungen (8), die die Form von Röhren und / oder Blasen annehmen können. Die Materialaussparungen können aber auch eine unregelmäßige („irreguläre“) Form besitzen, solange damit eine definierte Durchlässigkeit des filmförmigen zweiten Kontrollelements (7) erzielbar ist. Aufgrund des Vorhandenseins dieser Materialaussparungen kann die mindestens eine flüchtige  
15 Substanz das zweite Kontrollelement (7) passieren und in die Umgebung des Spenders austreten. Die exakte Kontrolle der Freisetzung der mindestens einen flüchtigen Substanz (4) erfolgt beim zweiten Kontrollelement (7) lediglich aufgrund dieser „mechanischen“ Eigenschaften, d. h. sie ist abhängig von der Zahl, der Größe und / oder der Form dieser Materialaussparungen (8), die direkt die  
20 Durchlässigkeit des zweiten Kontrollelements (7) für die flüchtige Substanz (4) bestimmen. Die Art des Materials hat praktisch keinen oder nur zumindest nur einen minimalen Einfluß darauf.

In einer bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei den  
25 Materialaussparungen (8) um Röhren („Perforationslöcher“, „Mikrokanäle“), die einen Durchmesser zwischen 2 µm und 2 mm besitzen können, vorzugsweise zwischen 50 µm und 0,5 mm und besonders bevorzugt zwischen 100 µm und 250 µm. Typische Zahlen bezüglich der Materialaussparungen sind 500 bis 8.000 pro m<sup>2</sup> Sperrschichtfolie, bevorzugt ist der Bereich von 1.200 bis 2.500 röhrenförmigen  
30 Materialaussparungen pro m<sup>2</sup>.



In einer weiteren Ausführungsform kann es sich um im wesentlichen kugelförmige Materialaussparungen (8) („Poren“, „Löcher“) handeln, deren Durchmesser denen der Röhren entsprechen. Diese kugelförmigen Materialaussparungen (8) besitzen gemeinsame Berührungspunkte, die eine Passage der mindestens einen  
5 flüchtigen Substanz (4) ermöglichen („offenporiger Schaum“).

In einer weiteren Ausführungsform kann es sich um Materialausparungen ohne einheitliche Form handeln („irreguläre“ Materialausparungen). Dies treten insbesondere bei Fasermembranen auf. Hierbei handelt es sich um komprimiertes  
10 Fasermaterial (beispielsweise wasserstrahlverfestigtes Polyestervlies), bei dem herstellungsbedingt Zwischenräume zwischen den einzelnen Fasern vorhanden sind, die – je nach dem Ausmaß der Komprimierung – ein definiertes Volumen („Porenvolumen“) besitzen und somit eine einstellbare Porosität des Materials ergibt.

15

Einen besonders bevorzugten Fall stellt eine flache Ausführungsform des Spenders dar, in der die obere Seite (2) und die untere Seite (3) des Reservoirs mit je einem ersten Kontrollelement (6) bedeckt ist, welches jeweils vollflächig von einem zweiten Kontrollelement (7) bedeckt ist. Der Vorteil dieser Ausführungsform  
20 liegt darin, daß ein Anfassen ohne Gefahr des Verklebens möglich ist. Gleichzeitig ist eine Freisetzung der mindestens einen flüchtigen Substanz (4) zu beiden Seiten (2, 3) des Reservoirs möglich.

Der Spender ist aufgrund der Existenz der zwei unterschiedlich funktionierenden  
25 Kontrollelemente dazu befähigt, sowohl eine „schnelle Freisetzung“ der mindestens einen flüchtigen Substanz (4) wie auch eine „verzögerte Freisetzung“ zu ermöglichen. Die Funktion des ersten Kontrollelement (6) basiert auf dem Prinzip der Kontrolle der Diffusion der mindestens einen flüchtigen Substanz (4), die Funktion des zweiten Kontrollelements (7) basiert auf dem Prinzip der  
30 Veränderung der Größe der Oberfläche der die mindestens eine flüchtige Substanz enthaltenden Materialschicht zur Umgebung. Es sei nur vorsorglich darauf hingewiesen, daß diese Unterscheidung von zwei grundsätzlich



verschiedenen Wirkungsmechanismen (Kontrolle durch Diffusion bzw. Veränderung der Oberfläche), die den beiden verschiedenen Kontrollelementen zugeschrieben werden, nicht als hundertprozentiger Ausschluß des jeweils anderen Prinzips verstanden werden sollte. Es handelt sich allerdings um die  
5 jeweils wesentlichen Wirkungsmechanismen des jeweiligen Kontrollelements. Durch die besondere Ausgestaltung des Spenders ist gewährleistet, daß der Effekt der zwei „jeweils anderen“ Wirkungsmechanismen gegenüber dem Effekt der grundsätzlichen Wirkungsprinzipien der beiden Kontrollelemente vernachlässigbar klein ist.

10

Die Auswahl des Materials für das erste Kontrollelement (6) besitzt eine grundsätzliche Bedeutung für die Diffusionsgeschwindigkeit der mindestens einen flüchtigen Substanz (4). Die Einstellung der Porosität, d. h. der Zahl und der Größe der Materialaussparungen (8) des zweiten Kontrollelements (7) bestimmt  
15 dann die Größe der Fläche, aus der die mindestens eine flüchtige Substanz (4) in die Umgebung austreten kann.

So kann bei Verwendung eines zweiten Kontrollelements (7) mit einer verhältnismäßig großen Zahl von relativ großen Materialaussparungen (8) die  
20 mindestens eine flüchtige Substanz (4) im Fall einer „schnellen Freisetzung“ innerhalb weniger Stunden an die Umgebung abgegeben werden, beispielsweise über einen Zeitraum von 1 bis 12 Stunden.

Im Fall einer „verzögerten Freisetzung“ kann sie über einen Zeitraum von  
25 mehreren Tagen und Wochen anhalten, beispielsweise 7 Tage bis 8 Wochen, gegebenenfalls sogar über mehrere, d. h. bis 6 Monate, sofern eine verhältnismäßig kleine Anzahl von relativ kleinen Materialaussparungen (8) im zweiten Kontrollelement (7) verwendet wird.

30 Damit wird eine von der Zusammensetzung des Reservoirs und den Materialeigenschaften des ersten Kontrollelements (6) relativ unabhängige Kontrolle der Freisetzung erreicht. Die „Feinsteuerung“ der Freisetzung kann also

letztlich durch den Parameter „Porosität“ des zweiten Kontrollelements (7) erreicht werden.

Der Vorteil dieser Konstruktion liegt darin, daß – insbesondere bei flüchtigen Substanzen, die sich chemisch und physikalisch stark voneinander unterscheiden – keine Anpassung der Materialeigenschaften des ersten Kontrollelements an die Stoffeigenschaften der flüchtigen Substanzen erfolgen muß, sondern daß lediglich die Zahl und / oder die Größe der Materialaussparungen des zweiten Kontrollelements variiert werden muß. Dies ist jedoch technisch wesentlich einfacher durchzuführen und mit weniger experimentellem Aufwand.

Die Herstellung der Spender erfolgt, indem das Trägermaterial (5) in die gewünschte Form gebracht wird, zum Beispiel durch Spinnen, Beschichten, Walzen, Ausstanzen, Pulverisieren, Mahlen, Schneiden etc. sowie Kombinationen davon. Das Trägermaterial wird, sofern es als endloses Band vorliegt, beispielsweise durch Schneiden oder Stanzen in einzelne Abschnitte überführt, in denen es als wichtiger Bestandteil des Reservoirs (1) dienen kann.

Das erste Kontrollelement (6) kann durch Mischen der Formulierungsbestandteile, beispielsweise in wäßriger Lösung, vorzugsweise jedoch in einem organischen Lösungsmittel, hergestellt werden. Die Lösung oder Schmelze der Formulierungsbestandteile kann dann beispielsweise mittels eines Rakels auf eine Transportbahn übertragen werden, wo sie nach Abziehen des Lösungsmittels oder beim Abkühlen in die Form eines Films gebracht werden kann.

Das zweite Kontrollelement (7) kann in entsprechender Weise in Filmform gebracht werden. Anschließend können röhrenförmige Materialaussparungen (8) in den so erhaltenen Film gestanzt werden, indem der Film durch zwei gegenläufige Walzen hindurch transportiert wird, von denen mindestens eine stachelförmige Erhebungen besitzt, die beim Durchgang des Films ein Perforieren bewirken. Andere dem Fachmann bekannte Techniken zur Herstellung perforierter

Folien sind die elektrostatische Perforation, Heißnadeln, Flammperforation oder die Laserperforation.

Das zweite Kontrollelement (7) kann aber auch hergestellt werden, indem durch  
5 Rühren eine gasförmige Substanz so in die Formulierungsbestandteile  
eingebracht wird, daß bei der Verfestigung (d. h. beim Verdunsten des  
Lösungsmittels bzw. beim Abkühlen der Schmelze) ein offenporiger Schaum  
entsteht, d. h. kugelförmige Materialaussparungen (8). Die gasförmige Substanz  
kann allerdings auch durch eine chemische Reaktion der  
10 Formulierungsbestandteile freigesetzt werden, wie zum Beispiel im Falle von  
Polyurethanen.

Das zweite Kontrollelement (7) kann aber auch aus einem Vliesstoff (non-woven  
fabric) hergestellt werden, vorzugsweise durch Wasserstrahlverfestigung. Es  
15 kann beispielsweise eine Fasermembran mit einem Flächengewicht von 100 g/m<sup>2</sup>  
(bestehend aus 100% Viscose oder 70% Viscose und 30%  
Polyethylenterephthalat, PET) in Frage kommen.

Die mindestens eine flüchtige Substanz (4) kann direkt – als Festkörper oder  
20 Flüssigkeit, Lösung, Dispersion oder Suspension – in eine Vertiefung eines  
filmförmig vorliegenden ersten Kontrollelements (6) gegeben werden. Unmittelbar  
danach wird das so erhaltene, die mindestens eine flüchtige Substanz (4)  
enthaltende Reservoir (1) mit einer für die mindestens eine flüchtige Substanz  
undurchlässigen Materialschicht (9) oder einem weiteren, filmförmig vorliegenden  
25 ersten Kontrollelement (6) abgedeckt.

Vorzugsweise wird jedoch die mindestens eine flüchtige Substanz (4) mit dem  
Trägermaterial (5) gemischt oder in flüssiger Form auf einen Abschnitt eines  
bandförmig vorliegenden Trägermaterials aufgetragen oder aufgesprüht. Dieser  
30 Abschnitt kann dann mit mindestens einem filmförmig vorliegenden ersten  
Kontrollelement (6) abgedeckt werden.

Das Zusammenfügen des Verbunds von Reservoir (1) und zwei ersten  
Kontrollelementen (6) bzw. einem ersten Kontrollelement (6) und einer für die  
flüchtige Substanz undurchlässigen Materialschicht (9) und dem zweiten  
Kontrollelement (7) erfolgt durch dem Fachmann bekanntes Laminieren unter  
5 Ausnützung der klebenden Eigenschaft des ersten Kontrollelements (6).

Einzelne Spender können durch Längs- und Querschneiden und Stanzen aus  
derartigen Materialbahnen erhalten werden.

10 Eine vorteilhafte Ausführungsform sieht vor, mehrere Reservoirs (1, 1', 1'',...), von  
denen jedes einen anderen flüchtigen Stoff bzw. Stoffgemisch (4, 4', 4'',...) enthält,  
jeweils mit einem ersten Kontrollelement (6, 6', 6'',...) und einem zweiten  
Kontrollelement (7, 7', 7'',...) zu bestücken. Besonders vorteilhaft ist diese  
Ausführungsform eines Spenders, wenn das erste Kontrollelement (6) und das  
15 zweite Kontrollelement (7) hinsichtlich des Materials für alle Reservoirs (1, 1',  
1'',...) identisch ist, während lediglich die Größe und / oder die Zahl der  
Materialaussparungen (8, 8', 8'',...) in dem zweiten Kontrollelement unterschiedlich  
ist. Ein solcher „Multireservoir“-Spender kann sich auf einer von allen Reservoirs  
(1, 1', 1'',...) gemeinsam genutzten undurchlässigen Materialschicht (9) befinden  
20 oder beidseitig mit den entsprechenden ersten und zweiten Kontrollelementen  
ausgerüstet sein.

Wenn in einem solchen Fall das erste Reservoir (1) – als Gemisch flüchtiger  
Substanzen – die „Kopfnote“ eines Parfüms, das zweite Reservoir (1') die  
25 „Herznote“ dieses Parfüms und das dritte Reservoir (1'') die „Basisnote“ dieses  
Parfüms enthält, kann durch die kontrollierte Freisetzung der flüchtigen  
Substanzen des jeweiligen Reservoirs (1, 1', 1'') der klassische Duftablauf dieses  
Parfüms modifiziert werden. Der Spender ist in der Lage, insbesondere die  
Wirkung der üblicherweise schnell freigesetzten „Kopfnote“ zu verlängern.

30

Der Spender kann verwendet werden, um flüchtige Substanzen (4) an eine  
Umgebung abzugeben. Bei der Umgebung handelt es sich vorzugsweise um eine

gasförmige Umgebung, zum Beispiel die Luft in einem im wesentlichen abgeschlossenen Raum (zum Beispiel Möbelstück, Zimmer, Fahrzeug, Schuh, Backofen, Mülleimer, Koffer). Es kann sich aber auch um eine flüssige Umgebung handeln (zum Beispiel Aquarium, Toilettenspülkasten, Waschmaschine).

- 5 Schließlich kann es sich bei der Umgebung auch um einen Festkörper handeln, der befähigt ist, die flüchtige Substanz aufzunehmen (zum Beispiel Kleidungsstück, Bücher, Teppich).

- Der Spender kann beispielsweise als Lockstoffdispenser für Insekten (auch  
10 geschlechtsspezifisch wirkend oder in Kombination mit bekannten Insektenfallen), als Repellentprodukt (Mottenschutz für Kleidung in Schränken, Stechmückenschutz in Räumen oder auf Terrassen), als Pheromondispenser für biologische Schädlingsbekämpfung in Land- und Forstwirtschaft („Verwirrungsmethode“, z. B. beim Traubenwickler im Weinbau, beim Pink  
15 Bollworm im Baumwollanbau und beim Borkenkäfer), als Produkt oder Komponente eines Erzeugnisses für die Raum- oder Körperbeduftung, im Bereich Wellness und Aromatherapie verwendet werden.

- Die beschriebenen und dargestellten Ausführungsformen dienen lediglich zur  
20 Erläuterung der grundsätzlichen Aspekte der Erfindung und dürfen nicht in einer auf diese Beispiele einschränkenden Weise ausgelegt werden.

#### Beispiel 1:

- 25 Ein Gemisch aus 15 g Hydrobietylalkohol, 40 g Terpenphenolharz und 45 g Ethylen-Vinylacetat-Copolymer mit einem Vinylacetat-Anteil zwischen 25 und 28% wird bei 140 °C aufgeschmolzen und auf einer Prozessfolie zu einem haftklebenden Film mit einem Flächengewicht von 100 g/m<sup>2</sup> ausgestrichen. Nach dem Erkalten wird dieser haftklebende Film mit einer 23 µm dicken Folie aus  
30 Polyethylenterephthalat (PET) abdeckt. Diese Folie enthält pro m<sup>2</sup> etwa 5.600 röhrenförmige Materialaussparungen mit einem Durchmesser von je 0,3 mm, die durch Heißnadelperforierung eingebracht wurden. Das so erhaltene



Verbundlaminat aus haftklebenden Film und PET-Folie wird in 20 mm breite Streifen geschnitten. In Abständen von 35 mm werden mittig runde Viskose-Vliesstoffscheiben (wasserstrahlverfestigt, Flächengewicht: 100 g/m<sup>2</sup>) mit einem Durchmesser von 12 mm positioniert. Anschließend werden 7 mg einer Lösung (1  
5 mg eines Gemisches aus einem Teil (E,Z)-2,13-Octadecadienal und 2 Teilen (E)-2-Octadecenal in 5 mg Weizenkeimöl) auf die Vliesstoff-Scheibe geträufelt. Das auf diese Weise hergestellte Reservoir wird mit einem 20 mm breiten Streifen des Verbundlaminats abgedeckt, wobei die Seite mit dem haftklebenden Film das Reservoir abdeckt. Der dabei erhaltene Verbund aus Reservoir, zwei ersten  
10 Kontrollelementen und zwei zweiten Kontrollelementen wird in einzelne Abschnitte von 35 mm Länge geschnitten, so dass das Reservoir jeweils in der Mitte angeordnet ist. Einzelne solcher Spender können nach bekannten Verfahren in Siegelrandbeutel oder Blisterverpackungen eingepackt werden.

15 Die Abbildungen dienen der Erläuterung des Aufbaus bevorzugter Ausführungsformen des Spenders.

Fig. 1 zeigt den Querschnitt eines Spenders aus Reservoir (1), erstem  
Kontrollelement (6) und zweitem Kontrollelement (7), der sich auf einer für die  
20 mindestens eine flüchtige Substanz (4) undurchlässigen Materialschicht (9) befindet. Diese Materialschicht (9) kann abhäsiv ausgerüstet sein, was ein leichtes Abziehen des Spenders ermöglicht. Er kann dann leicht in die gewünschte Umgebung positioniert werden, zum Beispiel durch Aufkleben an die Innenseite eines Möbelstücks.

25

Fig. 2 zeigt den Querschnitt eines Spenders aus Reservoir (1), erstem  
Kontrollelement (6) und zweitem Kontrollelement (7), wobei sich die  
Kontrollelemente jeweils zu beiden Seiten (2, 3) des Reservoirs befinden. Da das  
zweite Kontrollelement (7) nicht klebend ist, kann der Spender gegebenenfalls mit  
30 Hilfe beliebiger Befestigungsvorrichtungen (Haken, Aufhänger, Klebestreifen etc.) in die gewünschte Umgebung positioniert werden. Er kann aber auch direkt am Anwendungsort ausgelegt werden.



Fig. 3 zeigt in der Draufsicht einen Spender aus drei Reservoirien (1, 1', 1''), die jeweils eine andere flüchtige Substanz bzw. ein anderes Substanzgemisch (4, 4', 4'') enthalten. Die drei Reservoirie sind mit einem identischen ersten  
5 Kontrollelement (6) abgedeckt. Das zweite Kontrollelement (7) unterscheidet sich jeweils durch eine unterschiedliche Zahl und / oder Größe der Materialaussparungen (8, 8', 8''). Die drei Reservoirie sowie die anderen Komponenten des Spenders sind auf einer einzigen, für die flüchtigen Substanzen undurchlässigen Materialschicht (9) angebracht.

10

**Bezugszeichenliste:**

- (1) = Reservoir
- (2) = obere Seite des Reservoirs
- 15 (3) = untere Seite des Reservoirs
- (4) = flüchtige Substanz
- (5) = Trägermaterial
- (6) = erstes Kontrollelement
- (7) = zweites Kontrollelement
- 20 (8) = Materialaussparungen
- (9) = Materialschicht aus einem für die flüchtige Substanz undurchlässigem Material

## Patentansprüche

1. Spender zur kontrollierten Freisetzung flüchtiger Substanzen, umfassend ein Reservoir (1) enthaltend mindestens eine flüchtige Substanz (4), dadurch gekennzeichnet, dass es ein erstes Kontrollelement (6) enthält, welches eine  
5 von den Stoffeigenschaften der mindestens einen flüchtigen Substanz (4) und den Materialeigenschaften der Bestandteile des ersten Kontrollelements (6) abhängige Kontrollfunktion ausübt und ein zweites Kontrollelement (7),  
welches eine von den Stoffeigenschaften der mindestens einen flüchtigen  
10 Substanz (4) und den Materialeigenschaften der Bestandteile des ersten Kontrollelements (6) unabhängige Kontrollfunktion ausübt.
2. Spender nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das erste Kontrollelement (6) zwischen dem Reservoir (1) und dem zweiten Kontrollelement (7) angeordnet ist.
- 15 3. Spender nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das zweite Kontrollelement (7) ein Materialaussparungen (8) enthaltendes, für die mindestens eine flüchtige Substanz undurchlässiges Material ist.
4. Spender nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Reservoir (1) ein Hohlraum ist.
- 20 5. Spender nach einem oder mehreren der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Reservoir (1) ein Trägermaterial (5) enthält, welches zur Aufnahme einer flüchtigen Substanz (4) befähigt ist.
6. Spender nach einem oder mehreren der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Reservoir (1) flächenförmig ist und eine obere Seite  
25 (2) und eine untere Seite (3) aufweist.
7. Spender nach einem oder mehreren der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Trägermaterial (5) ein natürliches oder synthetisches Polymer enthält.
8. Spender nach einem oder mehreren der vorangehenden Ansprüche, dadurch  
30 gekennzeichnet, daß das Trägermaterial (5) in Form von Fasern, Gewebe, Vlies, Schaum, Pulver, Gel, Lösung oder Granulat vorliegt.

9. Spender nach einem oder mehreren der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das erste Kontrollelement (6) aus einem für die mindestens eine flüchtige Substanz durchlässigen Material besteht.
10. Spender nach einem oder mehreren der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das für die mindestens eine flüchtige Substanz durchlässige Material ein natürliches oder synthetisches Polymer oder eine Mischung davon enthält.
11. Spender nach einem oder mehreren der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das zweite Kontrollelement (7) filmförmig ist und eine Dicke zwischen 50 µm und 2,5 mm aufweist.
12. Spender nach einem oder mehreren der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Materialaussparungen (8) im zweiten Kontrollelement (7) röhrenförmig, kugelförmig oder unregelmäßig sind.
13. Spender nach einem oder mehreren der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die mindestens eine flüchtige Substanz (4) ein chemischer und / oder biologischer Wirkstoff ist.
14. Spender nach einem oder mehreren der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die mindestens eine flüchtige Substanz (4) ein Duftstoff oder ein Duftstoffgemisch mit anziehender oder abstoßender Wirkung auf Insekten, Fische, Amphibien, Reptilien, Vögel oder Säugetiere ist.
15. Spender nach einem oder mehreren der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Reservoir (1) auf seiner oberen Seite (2) und seiner unteren Seite (3) jeweils von einem ersten Kontrollelement (6) abgedeckt ist, welches wiederum jeweils vollflächig von einem zweiten Kontrollelement (7) abgedeckt ist.
16. Verwendung eines Spenders nach einem der Ansprüche 1 bis 15 zur Freisetzung einer flüchtigen Substanz (4) an eine gasförmige, flüssige oder feste Umgebung.
17. Verwendung eines Spenders nach einem der Ansprüche 1 bis 15 zur Freisetzung einer flüchtigen Substanz (4) über einen Zeitraum von mindestens 1 Stunde.

Fig. 1:

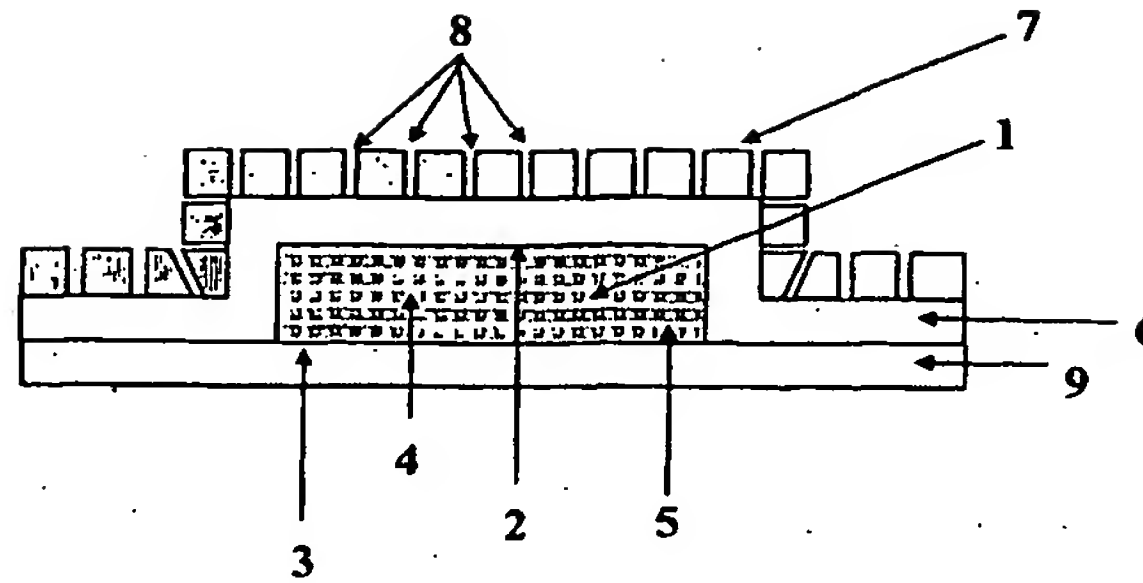


Fig. 2:

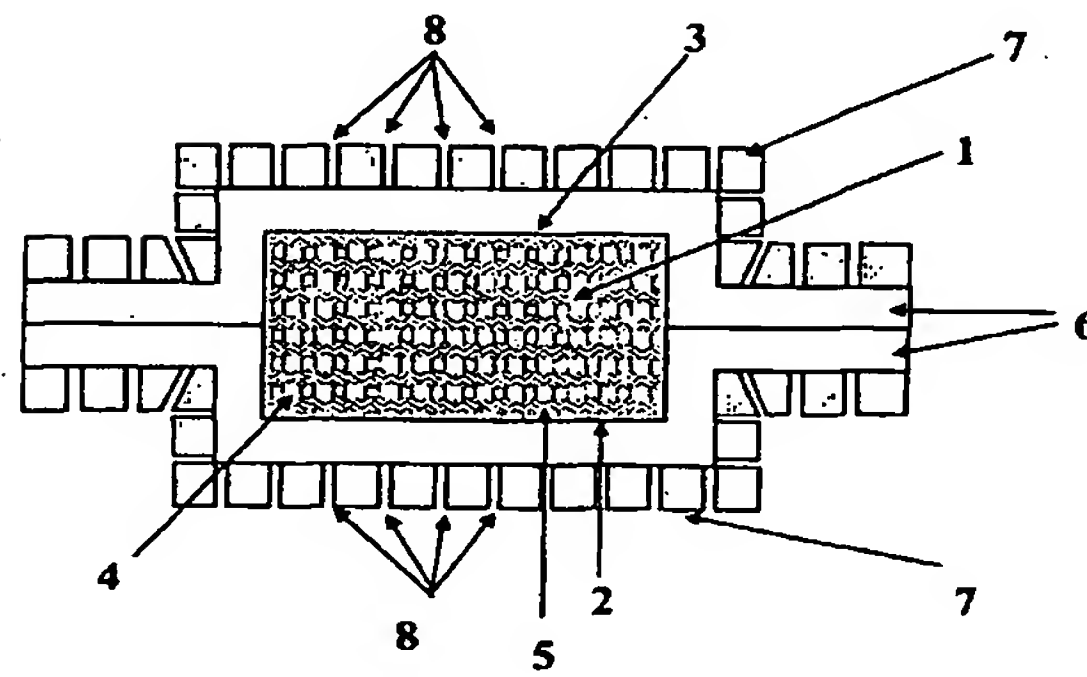
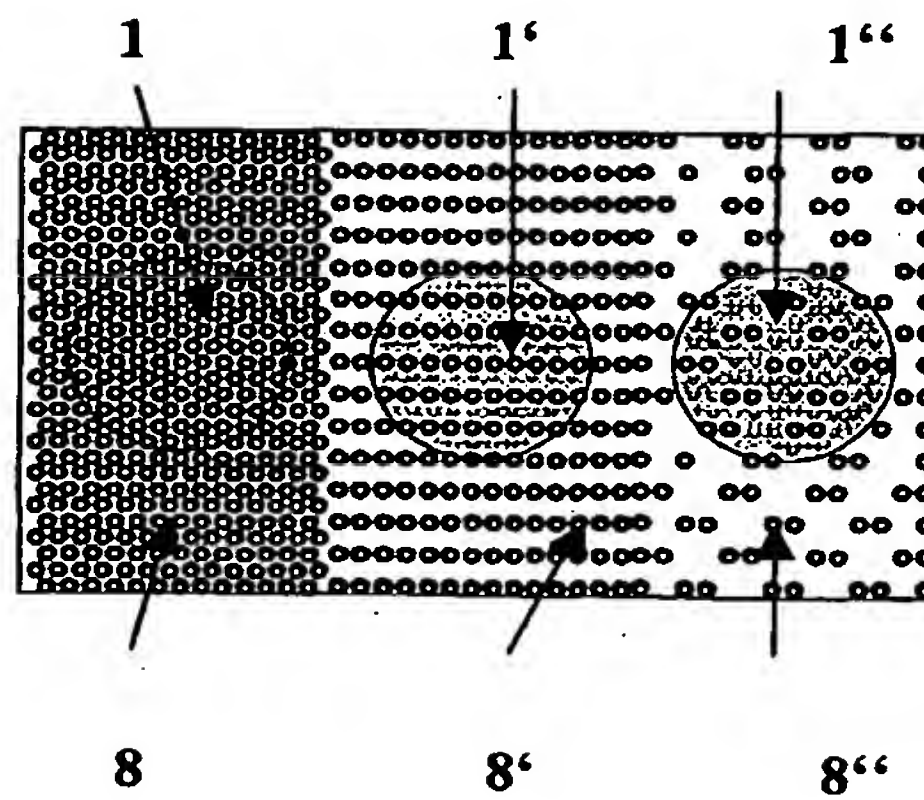


Fig. 3:





# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Application No  
PCT/EP 03/11728

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 7 A61L9/12 A01M1/20

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 A61L A01M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)  
EPO-Internal, WPI Data, PAJ

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 529 125 A (SULLIVAN WILLIAM E) 16 July 1985 (1985-07-16) column 3 -column 5; figures 2,3	1-17
X	US 6 109 537 A (HEATH ROBERT R) 29 August 2000 (2000-08-29) column 7 -column 8; figure 7	1-17
A	US 5 071 704 A (FISCHEL-GHODSIAN FARIBA) 10 December 1991 (1991-12-10)  column 3 -column 8; figures 2,4	1,5-10, 13,14, 16,17
A	WO 96/23407 A (AMERICAN BIOPHYSICS CORP) 8 August 1996 (1996-08-08) page 10; figures 3,4	1-10, 12-17

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

14 June 2004

Date of mailing of the international search report

22/06/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Moeremans, B



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/11728

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4529125	A	16-07-1985	NONE	
US 6109537	A	29-08-2000	NONE	
US 5071704	A	10-12-1991	US 5455043 A	03-10-1995
WO 9623407	A	08-08-1996	AU 4908396 A	21-08-1996
			WO 9623407 A1	08-08-1996

## INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT

Internat Aktenzeichen

PCT/EP 03/11728

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 A61L9/12 A01M1/20

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 A61L A01M

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Beitr. Anspruch Nr.
------------	--	---------------------

X	US 4 529 125 A (SULLIVAN WILLIAM E) 16. Juli 1985 (1985-07-16) Spalte 3 -Spalte 5; Abbildungen 2,3 ---	1-17
X	US 6 109 537 A (HEATH ROBERT R) 29. August 2000 (2000-08-29) Spalte 7 -Spalte 8; Abbildung 7 ---	1-17
A	US 5 071 704 A (FISCHEL-GHODSIAN FARIBA) 10. Dezember 1991 (1991-12-10)  Spalte 3 -Spalte 8; Abbildungen 2,4 ---	1,5-10, 13,14, 16,17
A	WO 96/23407 A (AMERICAN BIOPHYSICS CORP) 8. August 1996 (1996-08-08) Seite 10; Abbildungen 3,4 -----	1-10, 12-17

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

14. Juni 2004

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

22/06/2004

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Moeremans, B

# INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die derselben Patentfamilie gehören

Internationaler Patentkennzeichen

PCT/EP 03/11728

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 4529125	A	16-07-1985	KEINE		
US 6109537	A	29-08-2000	KEINE		
US 5071704	A	10-12-1991	US	5455043 A	03-10-1995
WO 9623407	A	08-08-1996	AU	4908396 A	21-08-1996
			WO	9623407 A1	08-08-1996